

SCIENCE

270. BAND · HEFT 4 · 1989

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

U.I.C.

NOV 01 1989

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE

DER CHEMISCHEN UND DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK VON

H.-J. BITTRICH, W. EBELING, W. SCHIRMER

LIBRARY

UNTER MITWIRKUNG VON

G. GEISELER, R. ROMPE, E. STEGER, G. VOJTA

Internationaler Wissenschaftlicher Beirat (1989–1993)

J.-E. DUBOIS, Frankreich; G. ERTL, Berlin-West; E. U. FRANCK, BRD;
V. I. GOLDANSKI, UdSSR; I. GYARMATI, Ungarn; J. HABER, Polen;
N. ISE, Japan; D. JOU, Spanien; P. KLAEBOE, Norwegen; P.-O. LÖWDIN,
Schweden; H. H. MANTSCH, Kanada; I. PRIGOGINE, Belgien;
M. T. RÄTZSCH, DDR; P. RATNASAMY, Indien; W. G. ROTHSCHILD, USA;
E. D. SHCHUKIN, UdSSR; J. M. THOMAS, Großbritannien



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
GEEST & PORTIG K.-G. · LEIPZIG

Manuskripte bitten wir in Schreibmaschinenschrift (Original, kein Durchschlag) zu richten an die Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie, Hausvogteiplatz 5-7, Berlin, DDR-1086 oder an die Herausgeber

Prof. Dr. Dr. H.-J. Bittrich, Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“, Geusaer Straße, Merseburg 6, DDR-4200

Prof. Dr. W. Ebeling, Sektion Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Invalidenstraße 42, Berlin, DDR-1040

Prof. Dr. W. Schirmer, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199

Die Manuskripte verbleiben bis zur Auslieferung der Sonderdrucke im Verlag.

Über den Korrekturangang orientiert später ein den Korrekturabzügen beigelegtes Hinweisblatt. Von jeder Arbeit werden 25 Sonderdrucke kostenlos geliefert. Weitere Sonderdrucke stehen bei rechtzeitiger Bestellung gegen Erstattung der Kosten zur Verfügung. Nachdrucke und Übersetzungen sind nur mit Genehmigung des Verlages möglich.

Bezugsmöglichkeiten:

Bestellungen nehmen entgegen: Für die DDR der Buchhandel und der örtliche Postzeitungsvertrieb. Im Ausland kann die Zeitschrift über den internationalen Buch- und Zeitschriftenhandel bezogen werden, in den sozialistischen Ländern über den zuständigen Postzeitungsvertrieb. Buchhandlungen bestellen bei den bekannten Grossisten in ihrem Land oder bei BUCHEXPORT – Volkseigener Außenhandelsbetrieb der DDR, Leninstraße 16, Leipzig, DDR-7010. Für den Verkauf im Ausland gilt ausschließlich der Preis, der im Zeitschriftenkatalog des Außenhandelsbetriebes BUCHEXPORT genannt ist.

Rezensionsexemplare sowie geschäftliche Mitteilungen nimmt entgegen

Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Sternwartenstraße 8, Leipzig, DDR-7010

Von der Schriftleitung angenommene Arbeiten (Fortsetzung s. 4. Umschlagseite)

- H. Schubert, L. Vogel und P. Krönert: Zum Problem der „idealen“ Misch-Prandtl-Zahl für flüssige Vielkomponentensysteme. Mit 1 Abb. und 2 Tab. (Eing. 10. 10. 88).
- C. Riley, J. K. Baird, Th. A. Barr und W. B. McKnight: Consideration of $N_2(A^3E_u')$ as an energy transfer source for a chemical laser. Mit 1 Abb. (Eing. 17. 10. 88).
- N. S. Ananikyan, E. Sh. Mamasakhlisov und V. P. Morozov: The random surface model describing the helix-coil transition in polypeptides. Mit 3 Abb. (Eing. 18. 10. 88).
- W. Lange, G. Herzog und H. L. Oczkowski: Die energetische Haftstellenverteilung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mittels fraktionierter Glowtechnik. Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 26. 10. 88).
- A. Wilpert, M. Siegmund, H. Köppel und J. Bendig: Spektroskopische Eigenschaften substituierter C_{60} -N-Diphenyl-nitrone. Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 10. 11. 88).
- H. Malchow: Bistability and spatial pattern formation induced by concentration dependence of reaction rates and diffusion in a nonlinear reaction-electrodiffusion system. Mit 5 Abb. (Eing. 11. 11. 88).
- R. Mahnke und A. Budde: A new formula for the binding energy of clusters. Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 22. 11. 88).
- A. K. Sharma, Z. H. Zaidi und Z. H. Khan: Free electron molecular orbital calculation of electron affinities of conjugated aromatic hydrocarbons. Mit 1 Abb. und 1 Tab. (Eing. 23. 9. 88, rev. Fass. 23. 11. 88).
- D. Nötzold, G. Herzog und G. Roth: Lumineszenzoptische Eigenschaften des Leuchtstoffsystems $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$ nach partieller Substitution der Barium- durch Gadolinium- und Alkaliionen. Mit 4 Abb. und 2 Tab. (Eing. 28. 11. 88).
- S. Ziegler, P. Becker, R. Kerber und H. Kehlen: Vapour pressure measurements for binary systems of carboxylic acids with pyridine and aniline. Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 29. 11. 88).
- H. Kosslick, F. Oeschütz, Ch. Peuker, A. Roethe und K.-P. Roethe: Über die Möglichkeiten der Untersuchung von Kationenentteilungen und -migrationen in A-Zeolithen mittels FIR-Spektroskopie. 1. Experimentelle Zuordnung. Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 30. 11. 88).
-

*Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR***100 Jahre Arrhenius-Gleichung**Von W. Schirmer¹

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Oktober 1988)

100 Jahre Arrhenius-Gleichung

In diesem Jahr feiert die Arrhenius-Gleichung, die die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur beschreibt, ihr 100jähriges Bestehen. Die erste Veröffentlichung darüber sandte der damals gerade erst 30 Jahre alte SVANTE ARRHENIUS an unsere Zeitschrift, die die Arbeit in Band 4, Seite 96, im Jahre 1889 publizierte. Die Bedeutung dieser Arbeit wurde zunächst einmal vor allem von den Chemikern nicht voll gewürdigt. Es bedurfte einer längeren Zeit des Vertrautwerdens mit dieser Beziehung, ehe der allgemeine Charakter anerkannt wurde. Tatsächlich war durch die von Arrhenius neu eingeführten Begriffe eine enge Verbindung mit der bereits anerkannten kinetischen Gastheorie und der Maxwell-Boltzmannschen Energieverteilung in gasförmigen Systemen gegeben. Nach den Vorstellungen von ARRHENIUS ist der eigentlichen chemischen Reaktion ein Vorgang vorgelagert, dessen Wärmetönung W^* ist und der der Aktivierungsenergie (Begriff wurde erst ausdrücklich von TRAUTZ 1909 eingeführt) gleichzusetzen ist. Aktive Molekeln im Sinne der Reaktionsfähigkeit sind nur diejenigen energiereichen Teilchen, die in der Energieverteilung nach Maxwell-Boltzmann jene herausragenden Energiewerte annehmen, die der asymmetrischen Kurve im äußersten Extrem entsprechen. So kann die Geschwindigkeitskonstante k nach den Gleichungen ermittelt werden

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{W^*}{RT^2},$$

woraus sich für

$$k = \text{const } e^{-\frac{W^*}{RT}}$$

ergibt. Diese Beziehung beherrscht noch heute die Einführungsvorlesung in physikalischer Chemie. Sie war die Grundlage für die Einführung einer phänomenologischen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit, die zu der Publikation von ARRHENIUS im Band 28 unserer Zeitschrift, Jahrgang 1899, S. 317, führte: „Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit“. Der durch die Aktivierungsenergie charakterisierte aktive Übergangszustand spielt auch heute noch in der Forschung eine große Rolle. Seine Bedeutung für die heterogene Katalyse, für Oberflächenreaktionen, für Radikal- und Kettenreaktionen ist an zahlreichen Beispielen bewiesen worden.

¹ Prof. Dr. Dr. h. c. WOLFGANG SCHIRMER, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199.

Heute gilt das Interesse der Forschung vor allem jenen chemischen Reaktionen, für die die Arrhenius-Gleichung nicht gilt. Das sind Systeme, in denen sich die Energieverteilung nach Maxwell-Boltzmann nicht einstellen kann, sei es, weil dafür eine zu kurze Zeit oder ein zu geringer Raum zur Verfügung steht. So wissen wir heute, daß chemische Reaktionen im Plasma bei hohen Temperaturen so schnell ablaufen können, daß für einige oder alle Freiheitsgrade das Energieverteilungsgleichgewicht nicht erreicht wird. Auch für Reaktionen mit komplizierten Gleichgewichtsbedingungen lassen sich die Arrheniusschen Geraden zwischen $\ln k$ und $\frac{1}{T}$ oft nicht darstellen. So hat die Arrhenius-Gleichung auch heute nach 100 Jahren noch aktuelle Bedeutung, und sie wird sie in der physikalischen Chemie auch in Zukunft behalten.

SVANTE ARRHENIUS wurde am 19. 2. 1859 in der Nähe von Upsala in Schweden geboren. Er gehört zu den bedeutendsten Physikochemikern der ersten Jahrzehnte unseres Jahrhunderts. ARRHENIUS genoß seine Ausbildung in seinem Heimatland und begann seine wissenschaftliche Tätigkeit im Alter von 22 Jahren im Physikalischen Labor der Universität Stockholm. Hier beschäftigte er sich vor allem mit elektrischen Messungen,



Abb. 1. SVANTE ARRHENIUS (r) mit seinem deutschen Freund Nobelpreisträger WILHELM OSTWALD (l) und RICHARD ABEGG

indem er das Leitvermögen von elektrolytischen Lösungen bestimmte. In kurzer Zeit entdeckte er, daß die den Strom leitenden gelösten Stoffe im Elektrolyten in Ionen dissoziieren. Eine Dissoziation nahm er auch für die von ihm untersuchten Ammoniaklösungen an. Die beim Zusammengießen von Alkalien und Säuren zu beobachtende Neutralisationsenergie deutete er richtig als die Dissoziationswärme des Wassers. Er arbeitete über das Leitvermögen von Elektrolyten in verschiedenen Verdünnungen und bestätigte das gerade erst von WILHELM OSTWALD gefundene Verdünnungsgesetz. ARRHENIUS erkannte, daß die von VAN'T HOFF ausgeführten experimentellen Bestimmungen des Molekulargewichtes von Elektrolyten in wäßrigen Lösungen die Dissoziationstheorie bestätigten. Auch auf diesem Gebiet schien es schwer zu sein, die Chemiker von der neuen Theorie zu überzeugen. Der Chemiker HORSTMANN richtete seine Angriffe auf das „wilde Heer der Ionier“, worauf vor allem OSTWALD in überzeugender Weise zum Gegenangriff überging. Die wissenschaftliche Arbeit verband OSTWALD und ARRHENIUS auf das engste freundschaftlich. Diese Freundschaft hielt das ganze Leben lang an und übertrug sich auch auf die Familien. ARRHENIUS besuchte OSTWALD oft in seinem neuen Physikalisch-chemischen Institut in Leipzig. Bekannt mit allen bedeutenden Physikochemikern seiner Zeit, führte ARRHENIUS im wesentlichen von Schweden aus einen intensiven Briefwechsel mit seinen Fachkollegen. Von 1895 ab wandte er sich verstärkt anderen Disziplinen der Naturwissenschaften zu. Stets blieb aber die physikalische Chemie die Grundlage für die durchzuführenden Arbeiten. So interessierten ihn Probleme der Geophysik und der kosmischen Physik. Er veröffentlichte Arbeiten über den Wärmehaushalt der Natur, über das Entstehen des Nordlichtes, über Ursachen von Klimaschwankungen und die Möglichkeit der Ausbreitung des Lebens durch den Weltraum. Einige Fragen sind von verblüffender Aktualität. Schon 1896 schrieb er: „Über den Einfluß des atmosphärischen Kohlensäuregehaltes auf die Temperatur der Erdoberfläche“, veröffentlicht in *Phil. Mag.* (5), **41** (1896) 237. Es kann nicht verwundern, daß ein Physikochemiker sich auch für Probleme der Energiegewinnung interessiert. So war er Mitglied einer schwedischen Kommission, die die im Land vorhandenen Wasserfälle für die Energiegewinnung nutzbar machen sollte. Er veröffentlichte darüber im Jahre 1901 einen Bericht. Unter der Überschrift „Die Energiequellen der Zukunft“ befaßte er sich 1920 mit den Möglichkeiten der Nutzung der Sonnen- und Windenergie.

Als eine Frucht seiner Beschäftigung mit chemischen Reaktionen muß auch die Anwendung der physikalischen Chemie auf biologische Probleme, auf die Agglutination und Koagulation angesehen werden. Die Reaktionsmöglichkeiten zwischen Toxinen und Antikörpern wurden von ihm ausführlich untersucht und führten zu einer Veröffentlichung seines Lehrbuches „Immunochemistry“ 1907.

ARRHENIUS war vom internationalen Charakter der Wissenschaft zutiefst überzeugt, weshalb der erste Weltkrieg ihn in tiefe Depression versetzte, wozu auch das chauvinistische Gebaren einiger ihm bekannter Wissenschaftler in den ersten Kriegsjahren beitrug. In einem Brief vom 25. 6. 1915 an den Verleger Dr. JOLOWICZ von der Akademischen Verlagsgesellschaft in Leipzig führt er aus: „Man sitzt ja als Zuschauer des größten Unglücks in der Weltgeschichte und kann überhaupt nicht das geringste daran tun, um es zu verhindern. Viel unerbittlicher als die olympischen Götter geht die Millionen

Menschen verzehrende Kriegsmaschine vorwärts, die ja bisweilen so sehr bewundert wird, nachdem sie von Kriminaltoren, die vielberühmter als Herostrat einmal werden, in Gang gesetzt ist. Die tiefe Trauer über die Gefühlslosigkeit der Maschinisten überwiegt alle anderen Gefühle.“ (zitiert in dem Buch von ERNST H. RIESENFELD „SVANTE ARRHENIUS“, erschienen 1931 in der Akademischen Verlagsgesellschaft Leipzig, S. 79). Nach dem ersten Weltkrieg nahm ARRHENIUS seine internationalen Kontakte wieder auf und wirkte in dem von ihm für notwendig gehaltenen Sinne bis zu seinem Tode am 2. Oktober 1927.

SVANTE ARRHENIUS war unserer Zeitschrift auf das engste verbunden. Im ersten Jahr des Erscheinens der Zeitschrift für physikalische Chemie im Jahre 1887 publizierte er drei Arbeiten. Bis 1903 wurden es 23 Veröffentlichungen aus seiner Feder. Die 190. und letzte Publikation erschien auch in unserer Zeitschrift zum Thema „Die thermophilen Bakterien und der Strahlungsdruck der Sonne“ [Band 130, (1927), S. 516]. SVANTE ARRHENIUS gehörte zu den Physikochemikern, die vollen Gebrauch von den vielseitigen Möglichkeiten unserer Wissenschaft bei der Übertragung von Methoden und Theorien auf andere Wissenschaftsgebiete machten. Er gehört zu den Pionieren einer die Integrationstendenzen der Wissenschaft fördernden Auffassung.

Ich danke Herrn Dr. ALFRED NEUBAUER, Institut für Theorie, Geschichte und Organisation der Wissenschaft der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, für die Bereitstellung von Unterlagen und für anregende Diskussionen.

Technical University "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Department of Chemistry, Merseburg (GDR)

Excess Molar Enthalpies of N-Methyl- ϵ -Caprolactam (NMC) + Hydrocarbon Systems at 298.15 K

III. NMC + Cycloalkanes, Aromatic Hydrocarbons + Cycloalkanes, NMC + Aromatic Hydrocarbons + Cycloalkanes¹

By T. Smola and H.-J. Bittrich²

With 6 Figures and 4 Tables

(Received 6th October 1988)

Zusammenfassung

Die Exzeßenthalpien der binären Systeme N-Methyl- ϵ -Caprolactam (NMC) + Cyclohexan, + Methylcyclohexan, + Ethylcyclohexan, + Isopropylcyclohexan, + trans-Dekahydronaphthalen (trans-DHN), + 1,cis-3,cis-5-Trimethylcyclohexan (1,cis-3,cis-5-TMC) sowie Isopropylbenzen + Isopropylcyclohexan, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen (1,2,3,4-THN) + trans-DHN, 1,3,5-Trimethylbenzen (1,3,5-TMB) + 1,cis-3,cis-5-TMC und des ternären Systems NMC + Benzen + Cyclohexan wurden bei 298.15 K mit einem Tian-Calvet-Kalorimeter gemessen. Eine Methode zur Berechnung ternärer Exzeßenthalpien unter ausschließlicher Verwendung der Redlich-Kister-Parameter der binären Untersysteme wurde am System NMC + Benzen + Cyclohexan getestet und zur Berechnung der Exzeßenthalpien der Systeme NMC + Toluol + Methylcyclohexan, NMC + Ethylbenzen + Ethylcyclohexan, NMC + Isopropylbenzen + Isopropylcyclohexan, NMC + 1,2,3,4-THN + trans-DHN und NMC + 1,3,5-TMB + 1,cis-3,cis-5-TMC benutzt. Die vorgestellte Methode ist nicht allgemeingültig, liefert jedoch gute Ergebnisse für Systeme NMC + Aromat + Cycloalkan.

Experimental

The Tian-Calvet calorimeter used for the excess enthalpy measurements was the same as described in [1] and [6]. Ternary excess enthalpy measurements were carried out directly. This means, two components were separately filled into ampoules. The two ampoules and the third component were given into the container of the heat flux cell. After destroying the ampoules the ternary mixture was formed and the excess enthalpy of the ternary system could be measured.

Cyclohexane (p.a.) was fractionally distilled in a 1.50 m glass column packed with Rashig rings. Methyl cyclohexane, ethyl cyclohexane (VEB PCK Schwedt), and trans-DHN (VEB Leuna-Werke) were used without further purification.

Isopropyl cyclohexane and 1,cis-3,cis-5-TMC were prepared by hydrogenation of isopropyl benzene and 1,3,5-TMB, respectively, in a 5 l autoclave. The initial hydrogen pressure was 150 atm, the catalyser was Leuna-contact 6503. Both products were fractionally distilled.

All substances were dried and stored over molecular sieves A3 or A4. The purities of the substances checked by capillary gas chromatography, UV-spectroscopy and

¹ Dedicated to Prof. Dr. rer. nat. habil. G. RUDAKOFF on the occasion of his 60th birthday.

² Prof. Dr. H.-J. BITTRICH, Technical University "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Department of Chemistry, Merseburg, GDR-4200.

Table 1. Experimental H^E measurements of NMC + cycloalkane systems at 298.15 K

x_1	H^E [J · mol ⁻¹]	x_1	H^E [J · mol ⁻¹]
NMC (1) + cyclohexane (2)			
0.0352	285	0.4738	1192
0.0720	490	0.5048	1193
0.1051	657	0.6166	1084
0.1564	858	0.7401	863
0.2294	1028	0.8239	642
0.2776	1106	0.8896	444
0.2969	1122	0.9535	188
0.3656	1172		
NMC (1) + methyl cyclohexane (2)			
0.0743	505	0.5271	1190
0.0924	603	0.5895	1138
0.1632	873	0.5928	1150
0.1743	890	0.6806	1012
0.2437	1051	0.7498	876
0.2567	1088	0.7505	885
0.3309	1171	0.8320	654
0.3343	1174	0.8332	639
0.4057	1208	0.9048	398
0.4906	1214	0.9170	357
NMC (1) + ethyl cyclohexane (2)			
0.0406	337	0.5514	1257
0.1011	686	0.6204	1215
0.1546	863	0.7054	1069
0.1745	938	0.7803	888
0.2714	1181	0.8473	688
0.3571	1271	0.8903	509
0.4398	1293	0.9243	366
0.5195	1287	0.9582	226
NMC (1) + isopropyl cyclohexane (2)			
0.0656	497	0.6357	1250
0.1151	748	0.7240	1077
0.1451	867	0.7994	861
0.1994	1032	0.8659	642
0.2965	1210	0.9000	499
0.3823	1325	0.9131	439
0.4543	1341	0.9624	198
0.5755	1305		
NMC (1) + trans-DHN (2)			
0.0631	479	0.6366	1189
0.1033	679	0.7398	994
0.1521	860	0.7837	869
0.1844	978	0.8722	586

Table 1.

x_1	H^E [J · mol ⁻¹]	x_1	H^E [J · mol ⁻¹]
0.3098	1220	0.9021	459
0.3823	1279	0.9283	347
0.4700	1297	0.9629	185
0.5754	1244		
NMC (1) + 1,cis-3,cis-5-TMC (2)			
0.0539	445	0.5721	1370
0.1176	786	0.6464	1310
0.1529	926	0.6782	1260
0.2069	1077	0.7301	1158
0.2879	1258	0.8008	950
0.3034	1289	0.8590	744
0.3758	1387	0.9020	561
0.4696	1422	0.9280	424
0.4755	1421	0.9655	213
0.5318	1402		

Table 2. Experimental H^E measurements of NMC (1) + benzene (2) + cyclohexane (3) at 298,15 K [J · mol⁻¹]

x_1	x_2	H_{exp}^E	$H_{\text{calc}}^{E(*)}$	Dev./per cent
0.2964	0.3950	625	610	2.40
0.4715	0.2083	750	739	1.47
0.4288	0.3894	293	283	3.41
0.2489	0.6042	209	189	9.57
0.1335	0.5638	644	637	1.09
0.1386	0.3703	863	886	-2.67
0.2742	0.1989	998	980	1.80
0.1417	0.2002	909	946	-4.07
0.1251	0.7354	261	266	-1.92
0.6031	0.2047	447	444	0.67

* calculated from parameters of binary subsystems

measuring the refractive indices were as follows (in mass per cent): Cyclohexane 99.9, methyl cyclohexane 99.7 (impurities: toluene 0.1, non-aromatic hydrocarbons 0.2), ethyl cyclohexane 98.7 (impurities: ethyl benzene 0.1, non aromatic hydrocarbons 1.1), isopropyl cyclohexane 99.9, trans-DHN 99.8 (impurity: cis-DHN 0.2), 1,cis-3, cis-5-TMC 98.0 (impurity: 1,cis-3,trans-5-TMC 2.0). The refractive indices of all substances agreed well with literature values.

Isopropyl benzene, 1,2,3,4-THN and 1,3,5-TMB were the same as used in [1], NMC was purified in the same mode as described in [1].

Results

The results of the experimental excess enthalpy measurements of the binary systems are given in Tables 1 and 2 and graphically shown in Fig. 1 and 2. Experimental values have been smoothed by the Redlich-Kister equation [7]:

$$H_{12}^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i. \quad (1)$$

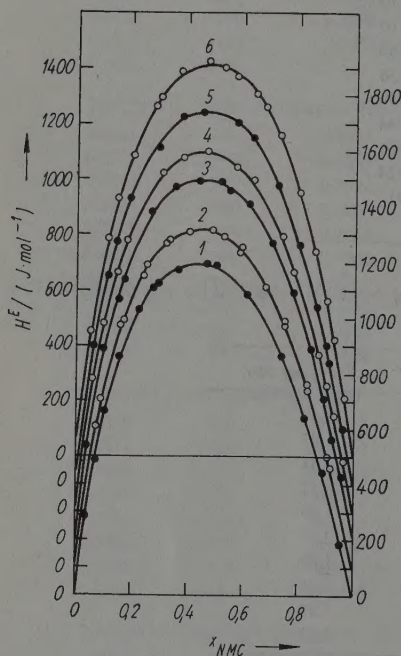


Fig. 1

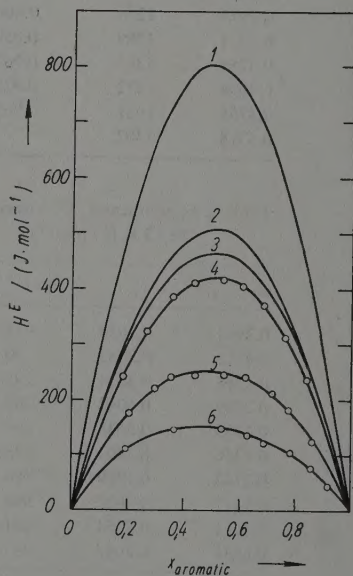


Fig. 2

Fig. 1. Experimental excess enthalpies and Redlich-Kister fits of NMC (1) + cycloalkane (2) systems at 298.15 K

1 NMC + cyclohexane, 2 + methyl cyclohexane, 3 + ethyl cyclohexane, 4 + trans-DHN, 5 + isopropyl cyclohexane, 6 + 1,3,5-TMC

The zero points in this figure are shifted from system to system to allow a representation of all systems in one diagram

Fig. 2. Experimental excess enthalpies and Redlich-Kister fits of some aromatic hydrocarbon (1) — cycloalkane (2) systems at 298.15 K

1 benzene + cyclohexane [3], 2 toluene + methyl cyclohexane [4], 3 ethyl benzene + ethyl cyclohexane [5], 4 isopropyl benzene + isopropyl cyclohexane, 5 1,2,3,4-THN + trans-DHN, 6 1,3,5-TMB + 1,3,5-TMC

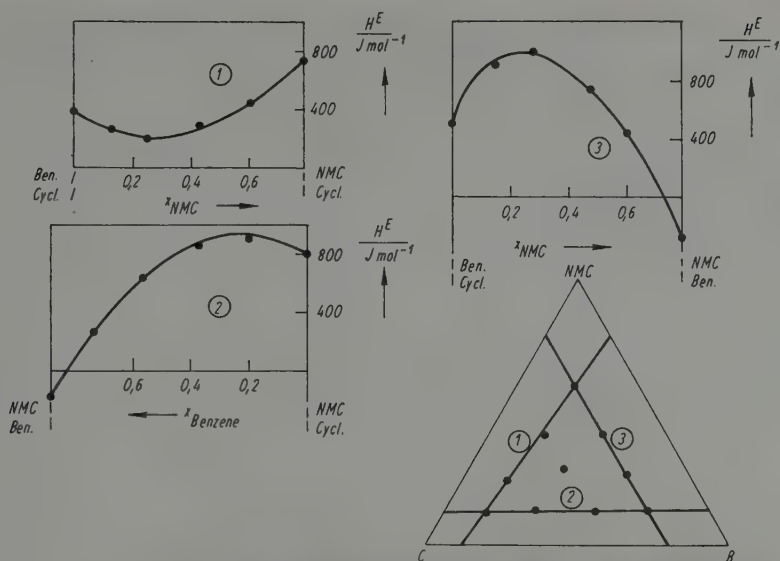


Fig. 3. Experimental excess enthalpies of the ternary system NMC-benzene-cyclohexane
Curves are calculated from binary parameters according to eq. (9) and (1)

Table 3. Experimental H^E measurements of aromatic hydrocarbon + cycloalkane systems at 298.15 K

x_1	H^E [J · mol ⁻¹]	x_1	H^E [J · mol ⁻¹]
isopropyl benzene (1) + isopropyl cyclohexane (2)			
0.1815	241	0.6139	404
0.2702	323	0.6917	368
0.3609	384	0.7655	310
0.4429	408	0.8460	234
0.5459	416		
1,3,5-TMB (1) + 1,cis-3,cis-5-TMC (2)			
0.1930	108	0.6898	121
0.3666	145	0.7863	104
0.5360	148	0.8602	73.8
0.6315	134	0.9191	43.4
1,2,3,4-THN (1) + trans-DHN (2)			
0.2046	174	0.6233	238
0.2962	218	0.7213	211
0.3550	237	0.7790	182
0.4413	243	0.8634	124
0.5455	245		

Table 4. Redlich-Kister constants and standard deviations of NMC (1) + cycloalkane (2) and aromatic hydrocarbon (1) + cycloalkane (2) systems at 298.15 K [J · mol⁻¹]

System	A_0	A_1	A_2	A_3	s
NMC + cyclohexane	4722	-830	1549	-1361	9.3
NMC + methyl cyclohexane	4815	-729	1542	-1187	7.4
NMC + ethyl cyclohexane	5165	-567	1807	-1141	14
NMC + isopropyl cyclohexane	5356	-360	1776	-1427	10
NMC + trans-DHN	5161	-553	1736	-1229	8.7
NMC + 1,cis-3,cis-5-TMC	5644	-219	2060	-1089	12
benzene + cyclohexane [3]	3201	159	122	62	
toluene + methyl cyclohexane [4]	2025	107	-51	0	
ethyl benzene + ethyl cyclohexane [5]	1850	98	261	0	
isopropyl benzene + isopropyl cyclohexane	1673	104	635	0	2.7
1,2,3,4-THN + trans-DHN	999	-17	193	0	3.7
1,3,5-TMB + 1,cis-3,cis-5-TMC	593	-81	140	0	3.1

$$s = \left\{ [1/(n-4)] \sum_{i=1}^n [H^E(\text{exp})_i - H^E(\text{calc})_i]^2 \right\}^{(1/2)}$$

The coefficients of eq. (1) are given in Table 4. Experimental results of the NMC + benzene + cyclohexane ternary system are given in Table 3 and Fig. 3. The experimental points of this system approximately lie on straight lines shown in the Gibbs-diagram in Fig. 3. The curves given in this figure have been calculated by use of only binary Redlich-Kister parameters (see below).

Discussion

All NMC + cycloalkane systems show positive excess enthalpies, with maximum values between 1200 and 1400 J mol⁻¹ (Fig. 1). The order of increasing H^E -values is: NMC + cyclohexane < NMC + methyl cyclohexane < NMC + ethyl cyclohexane = NMC + trans-DHN < NMC + isopropyl cyclohexane < NMC + 1,cis-3,cis-5-TMC.

The excess enthalpies of the NMC + monoalkyl cyclohexane systems increase with increasing chain length of the substituent, showing qualitatively the same behavior as NMC + n-alkane systems [2].

Comparison of the two systems of NMC with the C₉-hydrocarbons isopropyl cyclohexane and 1,cis-3,cis-5-TMC suggests that three C₁-substituents symmetrically arranged around the C₆-ring cause higher H^E -values than one C₃-substituent.

Surprisingly the dialkyl substituted cyclohexane trans-DHN (C₁₀-hydrocarbon) mixed with NMC has the same excess enthalpy curve like ethyl cyclohexane (C₈-hydrocarbon) and exhibits lower values than isopropyl cyclohexane (C₉-hydrocarbon). No explanation has been found by us for the low values of the NMC + trans-DHN system.

Figure 2 shows the results of the H^E -measurements of the aromatic hydrocarbon + cycloalkane systems together with some literature data. In all cases the cycloalkane

is the hydrogenated equivalent of the aromatic hydrocarbon. The order of decreasing H^E -values benzene + cyclohexane > toluene + methyl cyclohexane > ethyl benzene + ethyl cyclohexane > isopropyl benzene + isopropyl cyclohexane > 1,2,3,4-THN + trans-DHN > 1,3,5-TMB + 1,cis-3,cis-5-TMC can be understood in terms of the decreasing aromatic character with increasing alkyl substitution. An *increasing number* of substituents *qualitatively* lowers the aromatic character (benzene, no subst. > toluene, one subst. > 1,2,3,4-THN, two subst. > 1,3,5-TMB, three subst.) but a *growing chain length* of a substituent lowers the aromatic character only by a *small quantity* (toluene, C₁-subst. > ethyl benzene, C₂-subst. > isopropyl benzene, C₃-subst.).

Calculation of ternary excess enthalpies

The exact calculation of ternary excess data from binary parameters using polynomial equations is an unsolved problem. The equation

$$Q_{123}^E = Q_{12}^E + Q_{13}^E + Q_{23}^E \quad (2)$$

yields good results only if all of the three binary subsystems are very symmetrical.

REDLICH and KISTER [7] corrected eq. (2) using additional ternary parameters, but so the equation loses its predictive character.

SCATCHARD and coworkers [8] used a special equation for systems containing one polar component that yields better results than eq. (2) for this group of systems.

In 1964 VILCU and STANCIU [9] reported the following equation to calculate ternary excess enthalpies from binary data:

$$H_{123}^E = \frac{x_1 x_2}{x_{1(12)} x_{2(12)}} H_{12}^E + \frac{x_1 x_3}{x_{1(13)} x_{3(13)}} H_{13}^E + \frac{x_2 x_3}{x_{2(23)} x_{3(23)}} H_{23}^E \quad (3)$$

x_1 , x_2 and x_3 are the actual mole fractions in the ternary system and $x_{i(j)}$ are the mole fractions of the component i in the binary subsystem (ij).

MEDLIK, VONKA and NOVAK [10] applied eq. (3) to calculate ternary excess Gibbs energies. CIBULKA [11] and GARCIA [12] calculated ternary excess volumes using equation (3). All of these authors obtained good predictions of the ternary excess data.

The mole fractions can be calculated in the following way:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad (4)$$

$$x_{1(12)} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}. \quad (5)$$

Division of eqs. (5) and (4) gives:

$$\frac{x_{1(12)}}{x_1} = \frac{n_1 + n_2 + n_3}{n_1 + n_2} = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{x_1 + x_2} = \frac{1}{x_1 + x_2}, \quad (6)$$

$$x_{1(12)} = \frac{x_1}{x_1 + x_2}. \quad (7)$$

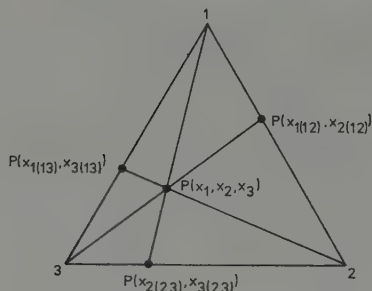


Fig. 4. Direct projection

Generally eq. (7) may be written:

$$x_{i(IJ)} = \frac{x_i}{x_i + x_j} \quad (8)$$

Equation (8) is called "direct projection" [10, 11]. Its physical meaning is demonstrated in Fig. 4.

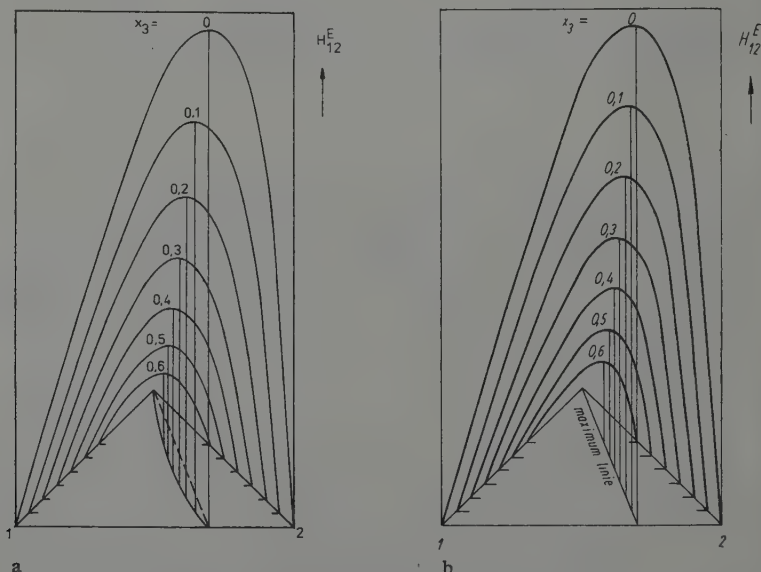


Fig. 5. Contribution of the binary system benzene (1) + ethanol (2) [13] to an arbitrary ternary system benzene (1) + ethanol (2) + third component (3)

a) according to eq. (2)

b) according to eq. (9)

Introduction of this direct projection into eq. (3) yields the following equation (see also [14, 15]):

$$\begin{aligned} H_{123} = & (x_1 + x_2)^2 H_{12} \left(\frac{x_1}{x_1 + x_2}, \frac{x_2}{x_1 + x_2} \right) \\ & + (x_1 + x_3)^2 H_{13} \left(\frac{x_1}{x_1 + x_3}, \frac{x_3}{x_1 + x_3} \right) \\ & + (x_2 + x_3)^2 H_{23} \left(\frac{x_2}{x_2 + x_3}, \frac{x_3}{x_2 + x_3} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Figure 5 demonstrates the difference between the functions

$$H_{ij}^E(x_i, x_j) \quad (10)$$

and

$$H_{ij}^E \left(\frac{x_i}{x_i + x_j}, \frac{x_j}{x_i + x_j} \right) \quad (11)$$

using the Redlich-Kister expression. As an example the system benzene (1) + ethanol (2) [13] has been selected because the effect of eq. (9) can only be demonstrated graphically using a system with a very skew excess enthalpy curve.

The maximum line is strongly shifted from a constant mole fraction ratio $x_1 : x_2$ using function (10) (Fig. 5a), while function (11) gives a straight maximum line at constant mol fraction ratio $x_1 : x_2$ (Fig. 5b). The difference between the two functions

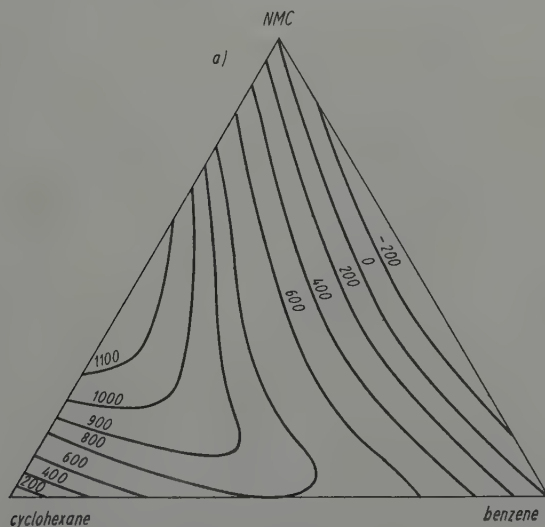
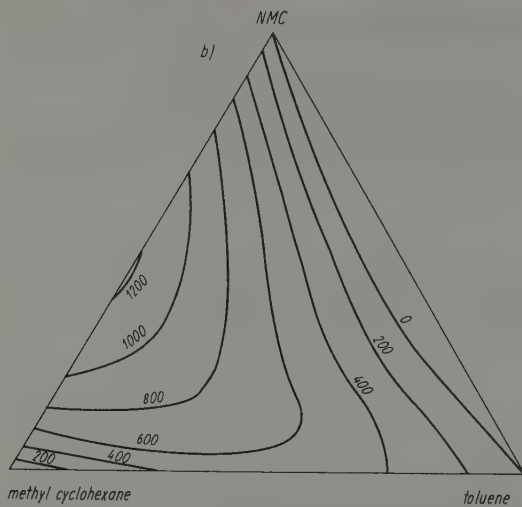
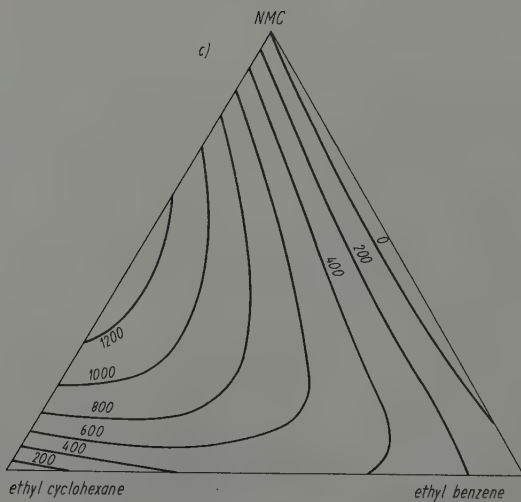


Fig. 6. Isoenthalpic lines of ternary systems

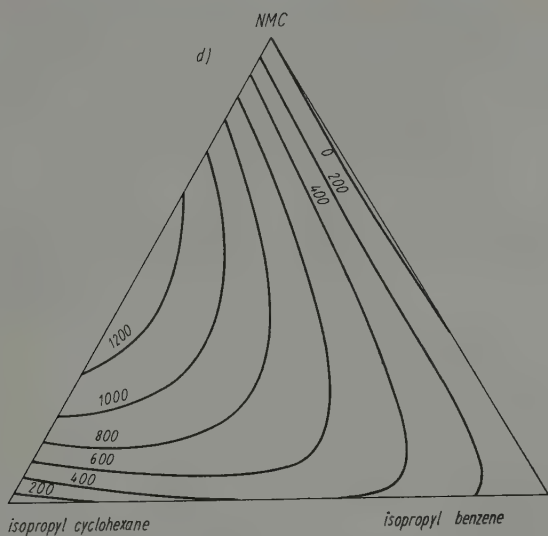
a) NMC + benzene + cyclohexane



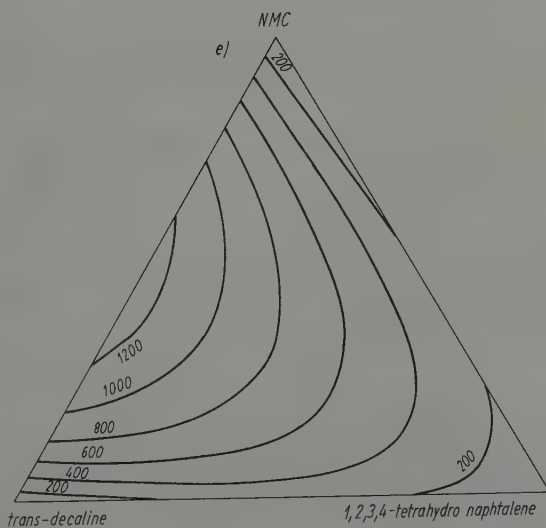
b) NMC + toluene + methyl cyclohexane



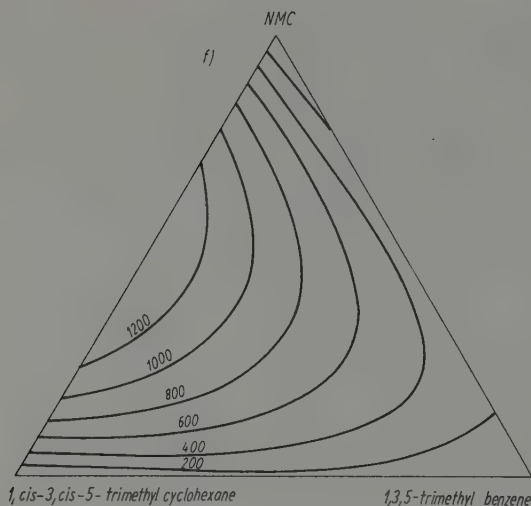
c) NMC + ethyl benzene + ethyl cyclohexane



d) NMC + isopropyl benzene + isopropyl cyclohexane



e) NMC + 1,2,3,4-tetrahydro naphthalene + trans-tetrahydro naphthalene



f) NMC + 1,3,5-trimethyl benzene + 1,cis-3,cis-5-trimethyl cyclohexane

increases with increasing skewness of the excess enthalpy curve. That's one reason why eq. (2) yields good results only for very symmetrical systems.

We have verified eq. (9) using several literature data. So we stated eq. (9) to yield good predictions of ternary excess enthalpies if all the three components are of similar size.

Figure 3 demonstrates the good results obtained using eq. (9) for prediction of ternary excess enthalpies of NMC (1) + aromatic hydrocarbon (2) + cycloalkane (3) systems.

Isoenthalpic lines of the 6 ternary systems (see introduction) that have been constructed graphically are given in Fig. 6.

Acknowledgement

Thanks to M. WOBST for his assistance in carrying out the excess enthalpy measurements of the ternary system NMC + benzene + cyclohexane.

References

- [1] SMOLA, T., and H.-J. BITTRICH: Z. phys. Chemie, Leipzig in **269** (1988) 1194.
- [2] SMOLA, T., and H.-J. BITTRICH: Z. phys. Chemie, Leipzig **270** (1989) 58.
- [3] FUJIHARA, I., M. KOBAYASHI and S. MURAKAMI: J. Chem. Thermodyn. **15** (1983) 1.
- [4] WOICICKI, W., and K.-W. SADOWSKA: Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. **16** (1968) 147.
- [5] WOICICKI, W.: J. Chem. Thermodyn. **4** (1972) 1.
- [6] SMOLA, T.: Thesis, Technical University „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg 1987.

- [7] REDLICH, O., and A. T. KISTER: *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 345.
- [8] SCATCHARD, G., L. B. TICKNOR, J. R. GOATES and E. R. MCCARTNEY: *J. Amer. Chem. Soc.* **74** (1952) 3721.
- [9] VILCU, R., and F. STANCIU: *Rev. Roum. Chim.* **9** (1964) 685.
- [10] MEDLIK, V., P. VONKA and J. P. NOVAK: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **47** (1982) 1029.
- [11] CIBULKA, I.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **47** (1982) 1414.
- [12] GARCIA, M., C. REY, V. PEREZ VILLAR and J. R. RODRIGUEZ: *J. Chem. Thermodyn.* **16** (1984) 603.
- [13] SMITH, V. C., and R. L. ROBINSON: *J. Chem. Eng. Data* **15** (1970) 391.
- [14] FIGURSKI, G., and R. PFESTORF: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **269** (1988) 656.
- [15] KOHLER, F.: *Monatsh. Chem.* **91** (1960) 738.

Friedrich Schiller University, Department of Chemistry

The Electrostatic Part of the Surface Energy of Ionic Crystals in the Vicinity of Polar Faces

I: Surfaces Without Reconstruction¹

By E. Müller²

With 4 Figures

(Received 4th May 1988)

Abstract

The electrostatic part of the surface energy of ionic crystals is calculated for non-polar surfaces of polar zones, neglecting surface relaxations. In order to understand these results, a simplified model is derived which allows us to estimate the surface energy in the vicinity of polar faces. Results are given for polar zones of the structures of cesium chloride, and of rock salt.

1. Introduction

It is known [1] that the surfaces energy of polar faces of ionic crystals tends to infinity, if such a face is atomically flat. But the non-infinite values of the surface energy of non-polar vicinal faces in the vicinity of polar faces are missing in the literature, despite the fact that such surfaces are interesting because of their catalytical properties, for instance.

Therefore, in this paper the stability of such non-polar vicinal faces is tested for the simplest structures of ionic crystals, the structures of cesium chloride and of sodium chloride.

If the sum of the ion charges on a zone axis does not equal zero, then this crystallographic zone includes also polar faces, i.e. this zone is described as a polar one.

In the cesium chloride structure all those faces are polar, whose sum of the Miller indices is odd; while polar faces in the sodium chloride structure have necessarily three odd Miller indices.

2. The calculation method

First of all the surface energy σ was calculated in the usual way, i.e. the ideal crystal structure was separated into two parts parallel to the plane (hkl), and the sum of the interaction energies between the ions of the one part of the crystal with the ions of the other part was calculated:

$$\sigma(hkl) = -E_{OF}/2A(hkl)$$

where $A(hkl)$ means the unit mesh area and $E_{OF} = E - (E_1 + E_2)$, where E is the lattice energy before the separation, E_1 and E_2 are the energies of the crystal parts afterwards.

Because the contribution of ionic point charges causes the poles in the surface energy function, we investigated only this contribution; that is, we calculated the surface

¹ Dedicated to Prof. Dr. rer. nat. habil. G. RUDAKOFF on the occasion of his 60th birthday.

² Dr. sc. EBERHARD MÜLLER, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, WB Physikalische und Oberflächenchemie, Lessingstraße 10, Jena, DDR-6900.

Madelung sums $(A_M)_{OF}$ considering only the electrostatic part of the surface energy, which is contributed to by the ionic point charges, and neglecting surface relaxation as well as surface rumpling. We carried out these calculations in the direct space, in spite of the then poor convergence of the sums, and despite of the well-known method of EWALD, for instance, which provides for a better convergence in the reciprocal space [2].

But since the aim of our calculations was also the investigation of non-flat, incompletely filled surface structures, we consider the Ewald method unsuitable for our problem.

In the case of calculations in the direct space it is important to consider the following: The set of the atomic coordinates, representing the unit mesh, has to be electrically neutral and free of a dipole moment. The convergence can be improved if the set of the atomic coordinates shows a high symmetry, which is often easily obtainable by dividing the charges of several ions into partial charges, filling crystallographically equivalent sites. Details of the calculations are described elsewhere [3, 4]. Thus, the surface Madelung sums were determined for 25 crystallographically non-equivalent planes for the zone CsCl [001], only for non-polar planes of the type CsCl $(2n_1 + 1 \cdot 2n_2 + 1 \cdot 0)$ of course. They are depicted in Fig. 1 as relative values, divided by the value of the surface with the lowest surface energy [CsCl(110)]. It is easy to see that the values of the sequence of the planes with $n_2 = 0$ (the black dots in Fig. 1)

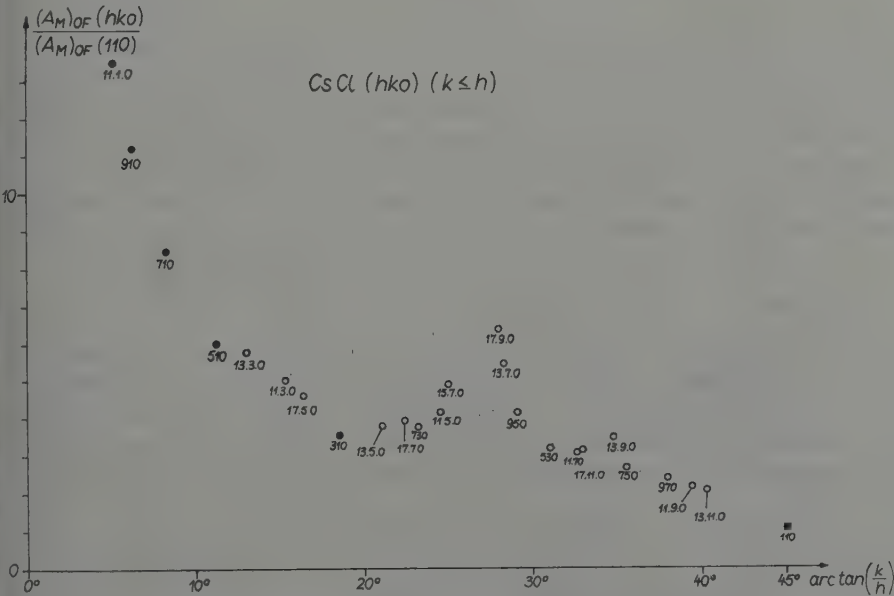


Fig. 1. Relative values of the electrostatic part of the surface energy for several planes of the polar zone CsCl [001]

increase monotonously with increasing n_1 and tend to infinity with approximation to the plane (100).

But if we consider the planes with $n_2 \neq 0$, too, we find a non-monotonous behaviour of the surface energy, because there are a lot of further polar orientations, connected with poles in the energy function, besides the main pole (100).

To understand these results, in the following we will derive a simple model also allowing the estimation of the electrostatic part of the surface energy as a function of the crystallographic orientation in the vicinity of polar faces.

3. Simplified modelling of the surface energy function

Calculations of continuous curves of the surface energy function of ionic crystals in dependence on the crystallographic orientation only exist in the case of non-polar zones, constructing the vicinal faces by steps of low-indexed faces [2].

Accepting this concept and neglecting the contribution of edge energies for simplification, we also could express the surface energies of the vicinal faces CsCl($h10$) by the approach

$$\begin{aligned}\sigma(h10) &\approx \frac{(h-1)\sigma(100)A(100) + \sigma(110)A(110)}{A(h10)} \\ &= \frac{(h-1)\sigma(100) + \sigma(110)\sqrt{2}}{\sqrt{h^2 + 1}}.\end{aligned}\quad (1)$$

However, such an approach seems to be senseless, since $\sigma(100)$ tends to infinity.

But we can remove this difficulty by the following considerations: We stabilize the polar surface CsCl(100) with a $(N \times 1)$ -superstructure, consisting of parallel stripes of the breadth $N/2$, where the kind of terminating ions alternate. It means, the first stripe is terminated only by anions, and from the second stripe the anion surface layer is removed. In this manner the resulting dipole moment of the surface vanishes, and we can calculate the surface energies in dependence on N .

We found the surface energies to increase linearly with increasing N

$$\sigma_0(100)(N \times 1) = \sigma_0(100) + N \times \Delta\sigma \quad (2)$$

The vicinal faces CsCl($h10$) also consist of steps with an alternating termination. If $h = 2n_1 + 1$, the anion steps and the cation steps have the same breadth, and no dipole moment results. Thus, we can express $\sigma(100)$ in (1) by a relation like (2). We have to take into consideration that the second term $N \times \Delta\sigma$ varies in dependence on the surface orientation because of the altering step breadth

$$N \times \Delta\sigma \sim p(100)/\sin[\varphi(2n_1 + 1.1.0) - \varphi(100)] \quad (3)$$

as well as the altering component of the dipole moment normal to the surface

$$\Delta\sigma \sim p(100) \times \sin[\varphi(110) - \varphi(2n_1 + 1.1.0.)] \quad (4)$$

where $p(100)$ means the dipole moment of (100) and $\varphi(hk0) = \arctan(k/h)$.

Replacing $\sigma_0(100)$ in (2) by the value of the faceted surface $\sigma_0(100) = \sigma(110) \sqrt{2}$ and $N \times \Delta\sigma$ by (3) \times (4), we get from (1)

$$\begin{aligned} \sigma(h10) &= \frac{1}{\sqrt{h^2 + 1}} \left\{ (h - 1) \left[\sigma(110) \sqrt{2} + cp(100)^2 \right. \right. \\ &\quad \times \left. \left. \frac{\sin [\varphi(110) - \varphi(h10)]}{\sin [\varphi(h10) - \varphi(100)]} \right] + \sigma(110) \sqrt{2} \right\} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{h^2 + 1}} \left\{ \frac{(h - 1) a}{2} \left[\cot \arctan \left(\frac{1}{2h} \right) - 1 \right] + h\sigma(110) \right\}. \end{aligned} \tag{5}$$

In (5) the parameter “a” is an abbreviation of the product of the square of the dipole moment $p(100)$ times the factor of proportionality c. This parameter was determine by fitting to the surface energy of (310) (see Fig. 1).

Equation (5) qualitatively describes the values of the electrostatic part of the surface energy of non-reconstructed faces CsCl ($2n_1 + 1, 1, 0$) very well (compare the lowest curves in Fig. 1 and 2).

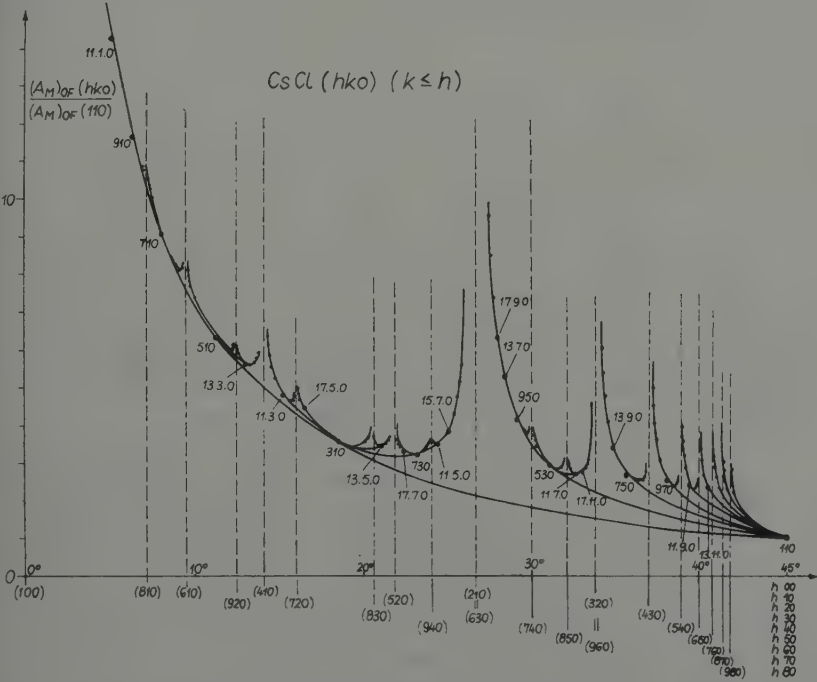


Fig. 2. Approximated curves of the relative surface energy function of the polar zone CsCl [001]
(Limitation of the depicted poles: $h \leq 9$)

An exact coincidence of the approximate values with the precisely calculated ones cannot be expected because of neglect of the edge energies.

In an analogous manner we can obtain the surface energies of the approximations to the further poles ($h_p k_p 0$) of this zone (where $h_p + k_p = 2m_1 + 1$) by sequence of non-polar planes ($h_0 + 2nh_p \cdot k_0 + 2nk_p \cdot 0$), where $h_0 + k_0 = 2m_2$:

$$\begin{aligned} \sigma(h_0 + 2nh_p \cdot k_0 + 2nk_p \cdot 0) &= [(h_0 + 2nh_p)^2 + (k_0 + 2nk_p)^2]^{-1/2} \\ &\times \left\{ 2n(h_p^2 + k_p^2)^{1/2} \left[\sigma_0(h_p k_p 0) + \frac{a}{h_p^2 + k_p^2} \frac{\sin(\varphi_0 - \varphi_n)}{\sin(\varphi_n - \varphi_p)} \right] \right. \\ &\left. + \sigma(h_0 k_0 0) (h_0^2 + k_0^2)^{1/2} \right\} \end{aligned}$$

where $\varphi_0 = \arctan(k_0/h_0)$, $\varphi_p = \arctan(k_p/h_p)$ and $\varphi_n = \arctan[(k_0 + 2nk_p)/(h_0 + 2nh_p)]$.

The values of $\sigma_0(h_p k_p 0)$ and $\sigma(h_0 k_0 0)$ must be known from the calculation of lower indexed poles. Therefore, the complete curve of the surface energy is calculable only in an iterative manner. Of course, there are an infinite number of poles in each polar zone. But the weights of the poles decrease with increasing Miller indices, i.e., the high-indexed poles get the character of the δ -function.

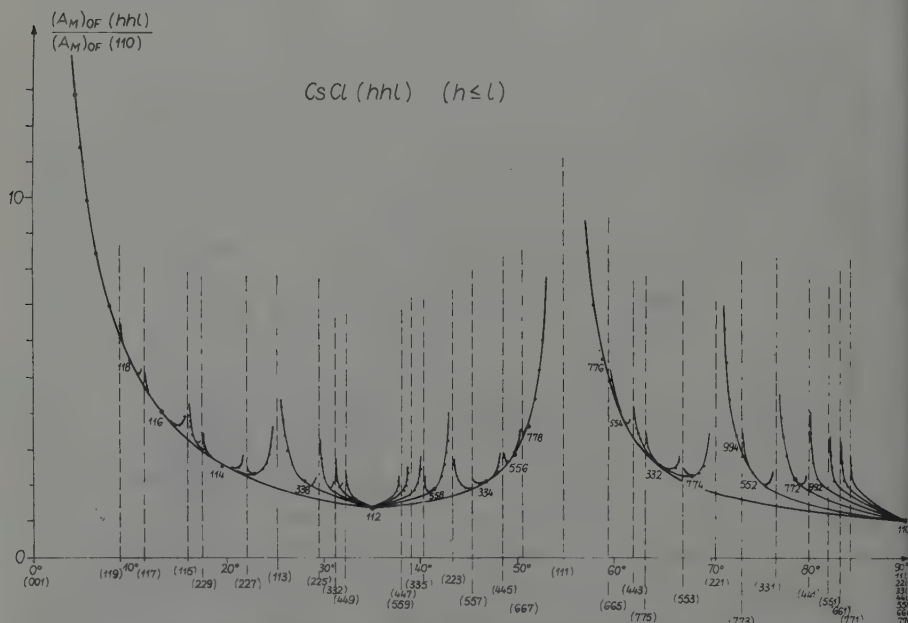


Fig. 3. Approximated curves of the relative surface energy function of the polar zone CsCl [110]

(Limitation of the depicted poles: $h \leq 7$, $l \leq 9$, $2h + l \leq 19$)

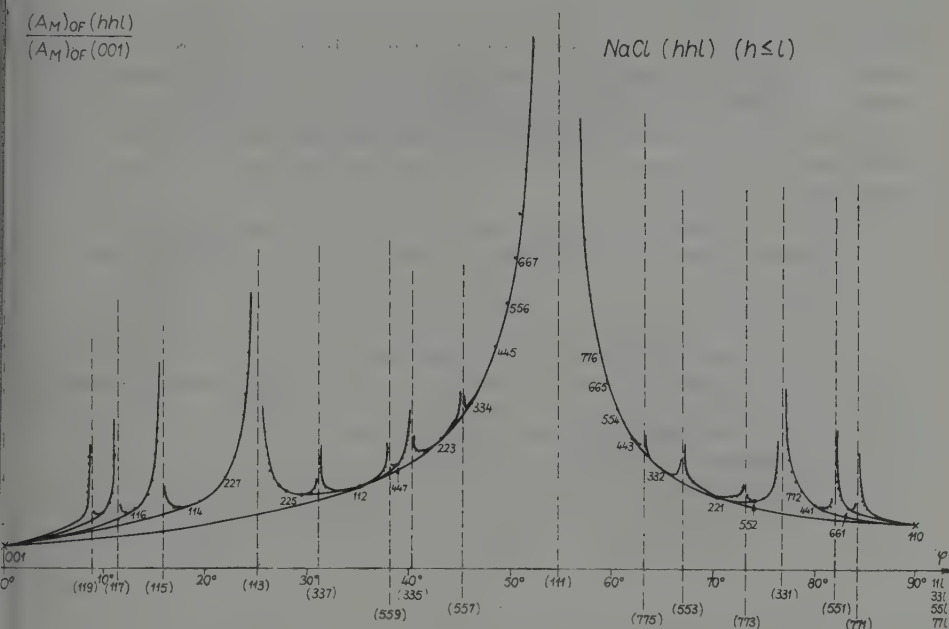


Fig. 4. Approximated curves of the relative surface energy function of the polar zone NaCl [110]
(Limitation of the depicted poles: $h \leq 7$, $l \leq 9$, $2h + l \leq 19$)

Therefore, in Fig. 2 we only consider poles with $h_p \leq 9$ ($k_p \leq h_p$) and obtain this unusual "porcupine"-like form of the surface energy of a polar zone.

It is evident that all the values in Fig. 1 and the corresponding points in Fig. 2 coincide qualitatively. In an analogous way the surface energy functions of the polar zones CsCl [110] (Fig. 3) and NaCl [110] (Fig. 4) were calculated. The most obvious difference between both the Fig. 3 and 4 is caused by the differences in the crystal structures.

In the crystal structures considered here the polarity of the surfaces is caused by a termination by ions of the same charge. Therefore, only the repelling coordination polyhedra are responsible for the formation of a polar face.

In the CsCl structure the second and the third coordination polyhedra are repelling and give rise to the two strong poles (001) and (111). In the NaCl structure only one comparably strong pole (111) exists, since the second is a repelling, the third, however, is an attractive coordination sphere. (Indeed, the fourth sphere in the NaCl structure is again repelling, but if the surface is formed by neighbouring ions in this sphere, ions of the first sphere are also in this plane. Therefore this plane is non-polar, and no additional strong pole arises. The next and clearly weaker pole originates in this structure from the plane (311), caused by ions of the second and the sixth spheres.) There are no comparable representations of the surface energy of polar zones available in

literature. Using this representation it is easy to demonstrate, for which crystallographic orientations non-polar vicinal faces without a surface reconstruction might be unstable because of the high electrostatic contribution to the surface energy. When there is only a small amount of dipole moment such a surface is expected to be stabilized by surface relaxation processes; in any other case, however, the surface must be reconstructed to destroy the dipole moment. This results in incompletely filled, atomically rough surfaces.

The aim of the second part of this paper will be to investigate the influence of a surface roughening at an atomic scale on the surface energy of such vicinal faces.

References

- [1] TASKER, P. W.: J. Phys. C.: Solid State Phys. **12** (1979) 4977.
- [2] TOSI, M. P. in: Solid State Physics, Eds. F. SEITZ and P. TURNBALL Vol. 16. New York: Academic Press 1964, p. 1.
- [3] MÜLLER, E.: Theses B, Friedrich-Schiller-University Jena 1986.
- [4] MÜLLER, E.: Z. phys. Chemie, Leipzig **269** (1988) 113.

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Der planare „merry-go-round“-Prozeß in dreikernigen Carbonyl-Clusterverbindungen des Ru bzw. Os¹

Von L. F. Pineda De Castro und H. Müller²

Mit 6 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 21. Oktober 1988)

Abstract

With the aim to check whether the Extended Hückel (EH) method is adequate to the treatment of the planar „merry-go-round“ (*mgr*) process in the title compounds, the energetics of this process has been studied by means of EHMO calculations on the fragments $M_3(CO)_6$ ($M = Fe, Ru, Os$) with six CO ligands coplanar with a triangular metal cluster, and on $Ru_3(CO)_{12}$ and $Ru_3(CO)_{10}(Pydz)$ ($Pydz = pyridazine$). Potential curves for different models of the fluxional process in these systems were calculated. The structure with three symmetrically edge bridging and three terminal carbonyl groups is in all cases more stable than the nonbridged one. The potential energy barrier for ligand migration is in $M_3(CO)_6$ higher for Os as for Ru and nearly equal for both the coordinatively saturated compounds. The (at least partial) geometry optimization of the considered systems is necessary for the qualitative description of the energetic aspects of the *mgr* process. The usual EH method in combination with simple models of the fluxional process fails in this case.

1. Einführung

Zu den interessantesten Eigenschaften vieler Clusterverbindungen der Übergangsmetalle gehört ihre stereochemische Nicht-Starrheit oder Fluxionalität [1]. Es handelt sich dabei um die mehr oder weniger ausgeprägte Beweglichkeit der Metallatome im Cluster und/oder der ihn umgebenden Liganden. Durch zahlreiche Untersuchungen in den letzten 20 Jahren wurde eine Reihe verschiedener, in der experimentellen (meistens NMR-) Zeitskala schnell verlaufender, Prozesse nachgewiesen, die zum reversiblen intramolekularen Platzwechsel der CO-Liganden in Carbonylclustern und so zu ihrer „Vermischung“ („scrambling“) führen. Sie finden überwiegend im gelösten aber auch im festen Zustand statt. Zu solchen Vorgängen zählt der sog. „merry-go-round“ (*mgr*)-Prozeß, der für die Interpretation der Ergebnisse dynamischer NMR-Untersuchungen an $M_3(CO)_{10}(Pydz)$ ($M = Ru, Os$; $Pydz = Pyridazin$) von COTTON et al. [2, 3] postuliert worden ist (s. Abb. 1). In einer verallgemeinerten Form scheint er in vielen anderen, auch höherkernigen, Carbonylclustern wirksam zu sein [1a, 4–7], ist aber in manchen Fällen, wie zum Beispiel in den hochsymmetrischen Molekülen $M_3(CO)_{12}$ ($M = Ru, Os$), experimentell sehr schwer nachweisbar [2]. So bleibt die Frage, ob der *mgr*-Prozeß in diesen Verbindungen stattfindet und die eng damit verbundene Frage ihrer Lösungsstruktur, bisher offen [8, 9]. Andererseits wird die niedrige Aktivierungsenergie des *mgr*-Prozesses als Hinweis dafür aufgefaßt, daß die Potentialfläche, die die stetige Reihe von

¹ Herrn Prof. Dr. habil. Georg Rudakoff zum 60. Geburtstag gewidmet.² Dipl.-Chem. LUIS FELIPE PINEDA DE CASTRO, Prof. Dr. HANS MÜLLER, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Steiger 3, Haus III, Jena, DDR-6900.

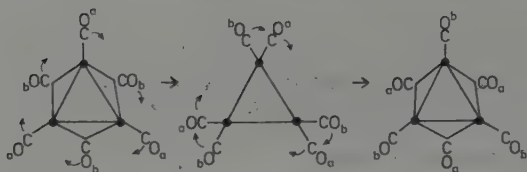


Abb. 1. Der planare „merry-go-round“-Prozeß

Strukturen mit unterschiedlichem Asymmetriegrad der CO-Brücken (von endständigen bis zu symmetrisch verbrückenden Carbonylen) enthält, relativ flach ist. So können verhältnismäßig kleine Veränderungen der Ladungsverteilung im Molekül zu einer Änderung der Stabilitätsreihenfolge verschiedener Strukturen führen. Das Letztere leitet sich aus den unterschiedlichen experimentell festgestellten Grundzustandsstrukturen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{Pydz})$ ab [2]. Eine wenigstens qualitative direkte Abschätzung der tatsächlichen Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Strukturen fehlt jedoch.

Theoretische Arbeiten, die einen Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen bringen könnten, sowie desweiteren auch solche, die sich mit der Fluxionalität von Metallatom-Clusterverbindungen befassen, sind relativ selten, was wahrscheinlich mit der Komplexität des Problems zusammenhängt. Mittels angenäherter Paarpotential- [10] bzw. molekülmechanischer [11] Berechnungen wurden Aussagen über die relative energetische Lage verschiedener Anordnungen von CO-Liganden um einen Metallatom-Cluster gemacht. Durch eine qualitative Fragment-Molekülorbital-Analyse konnten ebenfalls Schlußfolgerungen bezüglich der relativen Stabilität verschiedener Strukturen eines M_3L_{12} -Clusters mit unterschiedlicher Orientierung der ihn aufbauenden ML_4 -Fragmente zueinander gezogen werden [12]. Bei diesen Untersuchungen wurde die Struktur mit drei symmetrisch verbrückenden äquatorialen CO-Liganden jedoch nicht berücksichtigt. Quantenchemische Berechnungen an Modellen für $\text{Pt}_3(\text{CO})_6$ haben gezeigt, daß die eben erwähnte Struktur wesentlich stabiler als die mit nur endständigen CO-Liganden ist. Dies wurde hauptsächlich auf die energetische Verschiebung eines Grenzorbitals zurückgeführt, wobei die Ursache dafür im Rahmen der erweiterten Hückel (EH)-Methode nicht geklärt werden konnte [13].

Mit dem Ziel, die Eignung der EH-Methode zur Behandlung des mgr-Prozesses zu untersuchen und dabei einen Beitrag zum besseren Verständnis und zur theoretischen Untermauerung dieses Prozesses als Mechanismus für die Fluxionalität der äquatorialen CO-Liganden in $\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\text{Pydz})$ und möglicherweise in den entsprechenden unsubstituierten Verbindungen zu leisten, werden von uns EHMO-Berechnungen an verschiedenen Modellsystemen durchgeführt. In dieser Arbeit berichten wir über einige Ergebnisse dieser Berechnungen.

2. Methode und Modellierung

Die von uns vorgenommene Untersuchung der Fluxionalität setzt die Berechnung von Ausschnitten der Potential-Hyperfläche der betrachteten Verbindungen voraus. Angesichts der Größe und des Auftretens mehrerer Übergangsmetallatome in solchen Ver-

bindungen kommen für die Lösung dieser Aufgabe nur einfache semi-empirische Methoden in Frage und selbst dann müssen starke Einschränkungen getroffen werden. Sie betreffen die Wahl der zu berechnenden Modelle und die Anzahl der zu berücksichtigenden Freiheitsgrade in diesen Modellen.

Bekanntlich ist die herkömmliche EH-Methode [14] für die Geometrieoptimierung nicht geeignet. Dieser Umstand läßt sich jedoch ändern, wie zuerst von ANDERS et al. [15] gezeigt und durch zahlreiche Rechnungen bestätigt worden ist, wenn außer den Valenzorbitalen auch Rumpforbitale in die AO-Basis einbezogen werden.

Als Modelle für die Untersuchung des planaren mgr-Prozesses wurden die nur äquatoriale CO-Liganden enthaltenden Fragmente $M_3(CO)_6$ ($M = Fe(1), Ru(2), Os(3)$) sowie das koordinativ gesättigte $Ru_3(CO)_{12}$ (4) ausgewählt. Es wurden außerdem Rechnungen an dem Ru-Pyridazinderivat $Ru_3(CO)_{10}(Pydz)$ (5) selbst durchgeführt. In der für die Rechnungen angenommenen Geometrie waren die sechs äquatorialen CO-Liganden (CO_{aq}) mit einem gleichseitigen Metallatom-Dreieck coplanar. Es gibt zwei Strukturen des $M_3(CO_{aq})_6$ -Fragments mit der höchstmöglichen D_{3h} -Symmetrie: I mit drei verbrückenden und drei endständigen CO-Gruppen und II mit nur endständigen Liganden. Die Geometrie von II wurde so ausgewählt, daß durch die Drehung aller äquatorialen CO-Liganden um 30° um die dreizählige Drehachse beide Strukturen ineinander übergehen, wie Abb. 2a zeigt. Dabei werden Zwischenstrukturen mit C_{3h} -Symmetrie durchlaufen. Der planare mgr-Prozeß wird hier als eine Folge solcher Drehungen modelliert. So wird die Reaktionskoordinate für die Umwandlung zweier äquivalenter Strukturen des $M_3(CO_{aq})_6$ -Fragments ineinander durch den Rotationswinkel θ beschrieben. Für I und II nimmt θ die Werte 0 bzw. 30° an (s. Abb. 2a). Die Lage der axialen Liganden in 4 und 5 bleibt beim mgr-Prozeß unverändert.

Wir haben zwei Typen von Rechnungen durchgeführt. Im ersten Typ wurde die Bindungsgeometrie für jeden Wert von θ unter Berücksichtigung der eben erwähnten Annahmen bezüglich der Geometrie des $M_3(CO_{aq})_6$ -Fragments partiell optimiert. Die M-C-O-Winkel in diesem Fragment wurden durch die Annahme einer radialen Lage der CO-Liganden bezüglich des Dreiecksmittelpunkts festgelegt (s. Abb. 2a). Alle C-O-Abstände wurden konstant ($= 1,1 \text{ \AA}$) gehalten. Für die Strukturen I und II von 4 und 5 wurde entsprechend der idealisierten Kristallstruktur eine D_{3h} - bzw. C_s -Symmetrie angenommen. Die axialen CO-Gruppen (C-O-Bindungslänge von $1,1 \text{ \AA}$) sowie der kantenverbrückende Pydz-Ligand in 5 (mit durchschnittlicher experimenteller Geometrie [2], s. Abb. 3) befanden sich senkrecht zur Dreiecksebene. Aus diesen Rechnungen wurden Potentialkurven erhalten, die Wege mit minimaler Energie für die betrachtete Art der cyclischen Bewegung der äquatorialen Carbonyle darstellen.

Im zweiten Typ von Rechnungen, ohne Geometrieoptimierung und deswegen unter Verwendung der Valenzbasis, wurden die Änderungen der Bindungsgeometrie des $M_3(CO_{aq})_6$ -Fragments beim mgr-Prozeß von der Art der Beschreibung der Ligandenbewegung bestimmt. Wir betrachteten zwei solche Beschreibungen: die Rotation der sechs äquatorialen CO-Liganden (1) um den Dreiecksmittelpunkt (Abb. 2b) und (2) um die Metallatome (Abb. 2c. Zu Abb. 2d s. Kap. 3.1.1.). Die verwendeten geometrischen Parameter wurden aus experimentellen Strukturdaten abgeleitet (Bindungslängen:

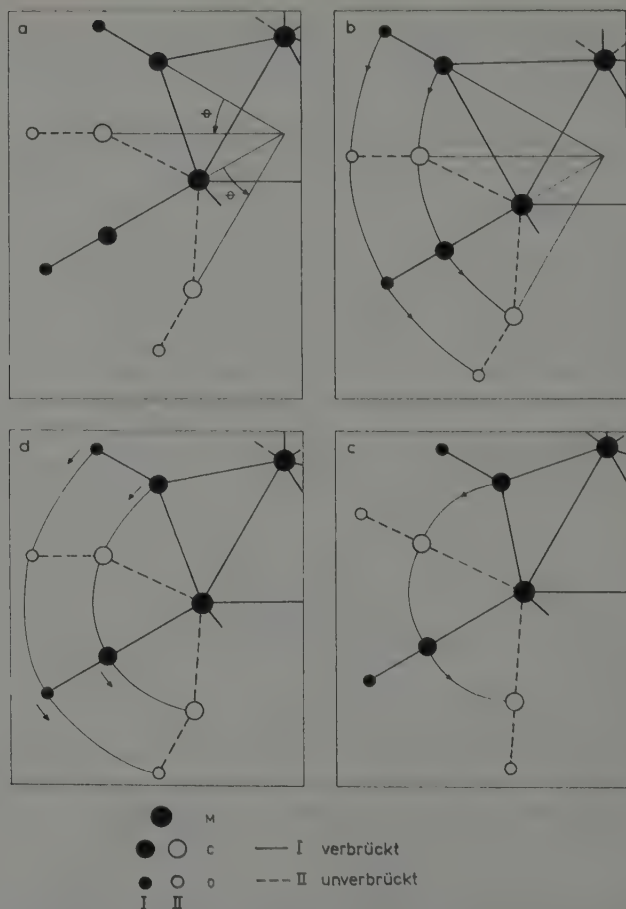


Abb. 2. Der Ausschnitt des $M_3(CO_6)_6$ -Fragments zeigt die Anordnung der Liganden an einem Metallatom in der verbrückten (I) bzw. unverbrückten (II) Struktur. a) Modellierung des „merry-go-round“(mgr)-Prozesses. Beim Übergang von I zu II nimmt der Rotationswinkel θ Werte von 0 bis 30° an; b) Beschreibung des mgr-Prozesses als eine Rotation der äquatorialen CO-Liganden um den Dreiecksmittelpunkt; c) ibid. um die Metallatome; d) Die die C- bzw. O-Atome in I und II verbindenden Linien zeigen einen Ausschnitt des Migrationswegs der CO-Liganden beim mgr-Prozeß (Rechnungen an $Fe_3(CO)_6$)

$Ru-Ru = 2,86$; $Ru-C_{ax} = 1,92$; $Ru-N = 2,13$; $C-O = 1,15$ Å). Für die erste Beschreibung war der $Ru-C_{aq}$ -Abstand in Struktur II 1,92 Å, und für die CO-Liganden wurde eine radiale Lage bezüglich des Dreiecksmittelpunkts angenommen. Der gleiche $Ru-C_{aq}$ -Abstand (1,92 Å) für beide Strukturen (I und II) und die Annahme einer

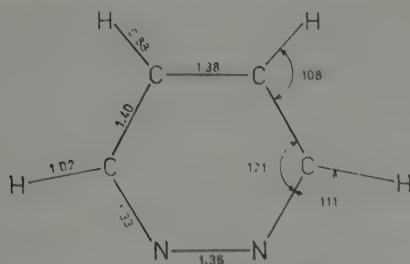


Abb. 3. In den Rechnungen verwendete geometrische Parameter des Pyridazin-Liganden mit lokaler C_{2v} -Symmetrie (Abstände in Å, Winkel in Grad)

gleichmäßigen Änderung des Ru—C—O-Winkels (180° in II) bei der Bewegung der CO-Liganden wurden in der zweiten Beschreibung verwendet. Die übrige Geometrie der axialen Liganden wurde wie bei den Rechnungen mit partieller Geometrieoptimierung beibehalten (s. oben).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Rechnungen mit partieller Geometrieoptimierung

3.1.1. $M_3(CO)_6$ ($M = Fe, Ru, Os$) (1–3)

Für diese Fragmente wurden der M—M-Abstand und die M—C-Abstände optimiert. Die erhaltenen Potentialkurven für die Bewegung der äquatorialen CO-Liganden entlang der Reaktionskoordinate für den mgr-Prozeß in den drei Systemen sind in Abb. 4 dargestellt. Sie zeigen, daß für alle diese Fragmente die verbrückte Struktur (I) stabiler als die unverbrückte (II) ist, wobei letztere ein Maximum in den Potentialkurven darstellt. Wenn der Energieunterschied zwischen beiden Strukturen als Maß für die Aktivierungsenergie des fluxionalen Prozesses betrachtet wird, ist für die Beweglichkeit der äquatorialen CO-Gruppen in den entsprechenden Verbindungen die Reihenfolge $Fe \approx Ru \gg Os$ zu erwarten (s. Tab. 1). Dies ist konsistent mit der experimentell festgestellten relativen Beweglichkeit der Carbonyle beim mgr-Prozeß in $M_3(CO)_{10}(Pydz)$ ($M = Ru, Os$) [2, 3]: In der Ru-Verbindung sind die äquatorialen Carbonylgruppen bereits bei $-138^\circ C$ fluxional, in der Os-Verbindung aber erst oberhalb $-89^\circ C$. Andererseits ist die im Experiment nachgewiesene Grundzustandsstruktur der Ru-Verbindung in der Lösung die verbrückte Struktur. Für die Os-Verbindung dagegen ist die Struktur mit nur endständigen CO-Liganden stabiler. Die relative Stabilität dieser Strukturen scheint durch die Bilanz vieler Faktoren (auch solcher die in der EH-Theorie nicht berücksichtigt werden) bestimmt zu sein. Sie ist daher im Rahmen von EH-Rechnungen bei den von uns verwendeten Modellen nicht wiederzugeben. Ein Vergleich der Rechenergebnisse mit den experimentellen Daten ist außerdem mit Vorsicht durchzuführen, da die ersten streng genommen nur für die Gasphase gelten, aber das Experiment in der Lösung stattfindet.

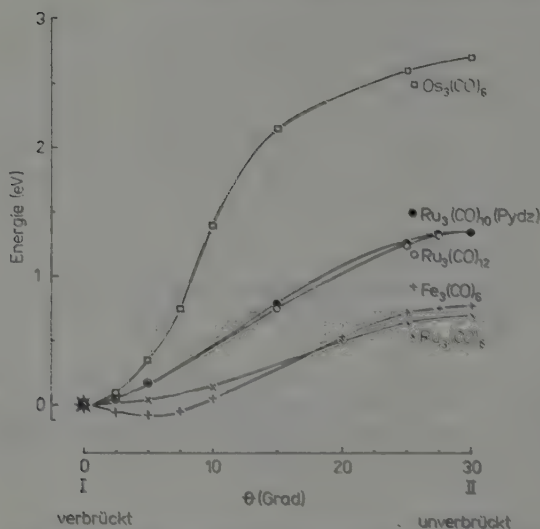


Abb. 4. Änderung der Gesamtenergie entlang der Reaktionskoordinate für den „merry-go-round“-Prozeß (Rechnungen mit partieller Geometrieoptimierung)

Tabelle 1. Berechneter Energieunterschied in eV $\Delta E(II-I)$ zwischen der verbrückten (I) und der unverbrückten (II) Struktur in verschiedenen Systemen bei den zwei Typen von EHMO-Berechnungen

$\Delta E(II-I)^a$				
		Geometrie- optimierung	Rotation ^b um	
			MP ^c	MA ^d
Fe ₃ (CO) ₆	1	0,8		
Ru ₃ (CO) ₆	2	0,7	2,0	4,3
Os ₃ (CO) ₆	3	2,7		
Ru ₃ (CO) ₁₂	4	1,4	1,5	3,8
Ru ₃ (CO) ₁₀ (Pydz)	5	1,4	0,9	4,0

^a $\Delta E(II-I) = E_{\text{tot}}(II) - E_{\text{tot}}(I)$, E_{tot} -Gesamtenergie; ^b Rechnungen ohne Geometrieoptimierung; ^c Dreiecksmittelpunkt; ^d Metallatome

Die geometrischen Änderungen beim Übergang von I zu II sind für die drei Fragmente ähnlich. Abbildung 2d zeigt einen Ausschnitt des berechneten Migrationswegs der Carbonyle beim mgr-Prozeß. Es findet sowohl eine Rotation der Ligandenanordnung um das Metallatom-Dreieck als auch eine Bewegung der CO-Liganden relativ zueinander statt.

Der Einfluß einiger der getroffenen Einschränkungen der Geometrie auf die Ergebnisse der Rechnungen wurde an **1** geprüft. Es wurde dabei festgestellt, daß die partielle Aufhebung dieser Einschränkungen zwar zu Änderungen hinsichtlich der Höhe der Energiebarriere und der Gleichgewichtsgeometrie, jedoch nicht zu einer Änderung der relativen Stabilität beider Strukturen führt.

3.1.2. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (**4**) und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{Pydz})$ (**5**)

Die Rechnungen an **4** und **5** ($\text{Ru}-\text{Cax} = 1,86$ in **4** und $1,73$ in **5**; $\text{Ru}-\text{N} = 2,44 \text{ \AA}$) haben gezeigt, daß im Vergleich zu **2** der Verlauf der Potentialkurve für den Übergang von I zu II (s. Abb. 4) sowie die durch die Ligandenmigration bedingten geometrischen Änderungen in **4** und **5** qualitativ unverändert bleiben. Es findet nur eine starke Zunahme der Energiedifferenz zwischen beiden Strukturen statt (s. Tab. 1). Daraus folgt, daß das $\text{M}_3(\text{CO}_{9a})_6$ -Fragment ein geeignetes Modell für die Untersuchung der energetischen Aspekte des mgr-Prozesses in den koordinativ gesättigten Verbindungen ist.

Im Falle von **5** stimmt die Energiereihenfolge der Strukturen I und II mit der experimentellen überein. Dies trifft für **4** jedoch nicht zu (s. Tab. 1). Der Energieunterschied zwischen I und II ist für **4** und **5** ungefähr gleich. So ist bei der Substitution zweier CO-Gruppen durch den Pydz-Ligand keine nennenswerte Änderung der Beweglichkeit der äquatorialen Carbonyle beim mgr-Prozeß zu erwarten. Wenn das auch für die Os-Verbindungen zutrifft, müßte der mgr-Prozeß mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie verbunden sein als der im Dodecacarbonyl wirksame fluxionale Prozeß, der erst bei Temperaturen oberhalb 70°C zum Austausch der äquatorialen und der axialen Carbonylgruppen führt [8, 16].

3.2. Rechnungen ohne Geometrieoptimierung

3.2.1. $\text{Ru}_3(\text{CO})_6$ (**2**)

Für beide im Kap. 2 genannten Arten der Beschreibung der cyclischen Bewegung der CO-Liganden ist Struktur I stabiler als II. Der Energieunterschied zwischen beiden Strukturen sowie der Verlauf der Potentialkurve ist von der Art der Beschreibung abhängig (s. Abb. 5 und 6 und Tab. 1).

3.2.2. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (**4**) und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{Pydz})$ (**5**)

Die Rechnungen zeigten, daß, ähnlich wie bei **2**, in beiden Verbindungen die verbrückte Struktur stabiler als die unverbrückte ist. Die Höhe der Energiebarriere, der Verlauf der Potentialkurve sowie das Verhältnis zwischen den Barrierenhöhen für **4** und **5** hängen von der Art der Beschreibung der Ligandenbewegung ab. Der Übergang von **2** zu den koordinativ gesättigten Verbindungen **4** und **5** führt zu keiner Änderung des Verlaufs der Potentialkurve für jede Beschreibung des mgr-Prozesses, sondern nur zu einer betragsmäßig unterschiedlichen Änderung der Höhe der Energiebarriere (s. Abb. 5 und 6 und Tab. 1). Die Ergebnisse sind außerdem stark von den angenommenen Einschränkungen der Geometrie (z. B. vom Rotationsradius) abhängig. Änderungen in ihnen können sogar zur Umkehr der Stabilitätsreihenfolge von I und II führen.

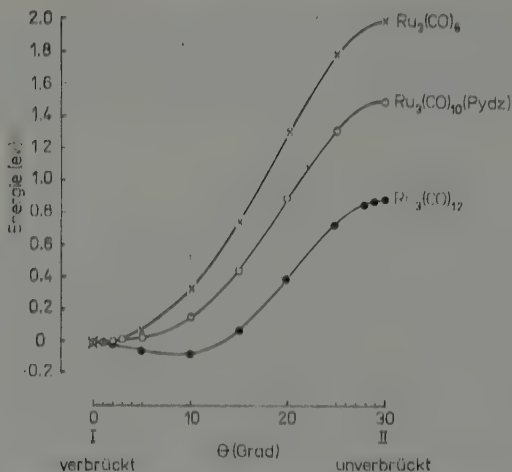


Abb. 5. Änderung der Gesamtenergie bei der Rotation der sechs äquatorialen CO-Liganden um den Dreiecksmittelpunkt (Rechnungen ohne Geometrieoptimierung)

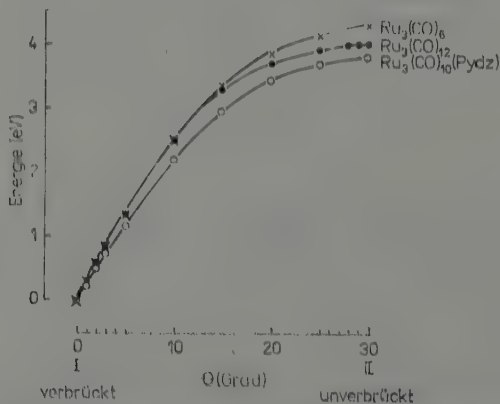


Abb. 6. Änderung der Gesamtenergie bei der Rotation der sechs äquatorialen CO-Liganden um die Metallatome (Rechnungen ohne Geometrieoptimierung)

Bei einem Vergleich der Ergebnisse beider Typen von Rechnungen (Kap. 3.1. und 3.2.) sind qualitative Unterschiede zu vermerken. Sie betreffen das Verhältnis der Beweglichkeit der äquatorialen CO-Liganden in den zwei koordinativ gesättigten Verbindungen 4 und 5 (s. Tab. 1) sowie den Verlauf der Potentialkurven (vgl. Abb. 4 mit Abb. 5 und 6). Andererseits führt der Übergang von 2 zu den Verbindungen mit axialen Liganden zu

keinen qualitativen Änderungen in den entsprechenden Potentialkurven, sondern nur zu einer in jedem Fall betragsmäßig unterschiedlichen Veränderung der Höhe der Energiebarriere. Dies bestätigt die im Kap. 3.1.2. formulierte Schlußfolgerung über die Eignung vom $M_3(CO_{aq})_6$ -Fragment als Modell für die koordinativ gesättigten Verbindungen.

4. Schlußfolgerungen

Bekanntlich liefert die EH-Methode eine unrealistische Abschätzung der Gesamtenergie. Demzufolge ist diese Methode zu absoluten Aussagen über fluxionale Eigenschaften nicht geeignet. So sind die von uns erhaltenen offensichtlich zu hohen Werte für die Aktivierungsenergie des planaren mgr-Prozesses nicht verwunderlich. Der Trend der Änderung dieser Aktivierungsenergie beim Übergang von der Ru- zur Os-Verbindung wird jedoch von den Rechnungen mit partieller Geometrieoptimierung richtig wiedergegeben. So können mit Hilfe von EHMO-Berechnungen relative Aussagen hinsichtlich des untersuchten stereodynamischen Prozesses in einer Gruppe verwandter Verbindungen gemacht werden. Aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen folgt aber, daß dafür eine nähere Betrachtung der Potentialfläche, d. h. die Berücksichtigung mehrerer Freiheitsgrade des Moleküls, notwendig ist. Die größere Stabilität der verbrückten Struktur im Vergleich zur unverbrückten, die aus allen von uns durchgeführten Rechnungen hervorgeht, scheint methodisch und/oder durch die Art der Modellierung bedingt zu sein. So ist es scheinbar nicht möglich, im Rahmen von EHMO-Rechnungen die experimentell festgestellte energetische Reihenfolge dieser Strukturen in den dreikernigen Carbonylclustern des Ru bzw. Os zu erhalten.

Der Vergleich zwischen den Rechnungen mit partieller Geometrieoptimierung (die die Verwendung einer erweiterten AO-Basis erforderlich machen) und solchen ohne Geometrieoptimierung unter Verwendung mehr oder weniger begründeter Annahmen geometrischer Art (wie es in der Literatur üblich ist) zeigt, daß die zwei Typen von Rechnungen qualitativ unterschiedliche Ergebnisse liefern und daß beim zweiten Typ diese Ergebnisse stark von den getroffenen Annahmen abhängig sind. Demzufolge ist die herkömmliche EH-Methode in Verbindung mit einfachen Modellen des mgr-Prozesses nicht in der Lage, die energetischen Aspekte dieses Prozesses richtig wiederzugeben.

Einfache Modelle (wie z. B. der freien bzw. behinderten inneren Rotation) könnten jedoch zur qualitativen Beschreibung des planaren mgr-Prozesses (ohne die Durchführung spezieller quantenchemischer Molekülrechnungen) geeignet sein. Über entsprechende Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet.

Anhang

In den Rechnungen wurde die Wolfsberg-Helmholz-Formel [17] verwendet. Die H_{ii} 's für die Übergangsmetalle entsprechen der Elektronenkonfiguration d^7s^1 , die der Hauptgruppenelemente der jeweiligen Grundzustand-Elektronenkonfiguration der neutralen Atome. Die Ionisationspotentiale für die Hauptgruppenelemente und für das Fe wurden aus [18] für die Valenz- und aus [19] für die Rumpforbitale entnommen. Für die Valenzorbitale des Ru wurden Werte nach [20] verwendet. Die Werte für die entspre-

Tabelle 2. In den Rechnungen verwendete Parameter

Atom	Orbital	H_{II} (eV)	Exponenten ^a
Fe	3p	— 59,8	4,259
	4s	— 7,10	1,358 5
	4p	— 3,78	1,013 5
	3d	— 8,68	5,35 (0,5366) 1,80 (0,6678)
Ru	4p	— 50,6	4,673
	5s	— 7,22	2,078
	5p	— 4,0	2,043
	4d	— 9,78	5,378 (0,5340) 2,303 (0,6365)
Os	5p	— 50	5,330
	6s	— 7,3	2,452
	6p	— 4,2	2,429
	5d	— 10,9	5,571 (0,6372) 2,416 (0,5598)
H	1s	— 13,60	1,0000
C	1s	— 294	5,6727
	2s	— 19,4	1,608 3
	2p	— 10,6	1,567 9
N	2s	— 25,6	1,923 7
	2p	— 13,2	1,917 0
O	1s	— 543	7,657 9
	2s	— 32,3	2,245 8
	2p	— 15,8	2,226 6

^a Die Koeffizienten der Doppel-Zeta-Funktion sind in Klammern neben dem jeweiligen Exponenten angegeben.

chenden Orbitale des Os wurden durch Extrapolation aus Werten nach [18] und [20] erhalten. Für die *p*-Rumpforbitale des Ru und des Os wurden nach dem Programm von HERMAN und SKILLMAN [21] berechnete SCF-Einelektronenergien verwendet. Die Exponenten für die Hauptgruppenelemente sowie jene der Fe-3*p*- bzw. -4*s*-Orbitale sind aus [22]. Der Exponent der Fe-4*p*-Orbitale wurde nach den Slater-Regeln [23] berechnet. Die Exponenten der *s*- bzw. *p*-Orbitale des Ru und des Os wurden aus [24] entnommen. Für die *d*-Orbitale der Übergangsmetalle wurden Doppel-Zeta-Funktionen verwendet. Die entsprechenden Exponenten und Koeffizienten sind aus [25] für Fe und aus [24] für Ru und Os. Im Falle dieser beiden Elemente wurde die Doppel-Zeta-Funktion zusätzlich normiert.

Sämtliche in den Rechnungen verwendete Parameter sind in Tab. 2 aufgelistet.

Schrifttum

- [1] a) EVANS, J.: Adv. Organomet. Chem. **16** (1977) 319; b) BAND, E., und E. L. MUTTERTIES: Chem. Rev. **78** (1978) 639; c) JOHNSON, B. F. G., und R. E. BENFIELD: in „Transition Metal Clusters“. B. F. G. JOHNSON, Herausg., London: Wiley 1980, S. 471; d) WALTHER, B.: Z. Chem. **28** (1988) 81.

- [2] COTTON, F. A., B. E. HANSON und J. D. JAMMERSON: *J. Amer. Chem. Soc.* **99** (1977) 6588.
- [3] COTTON, F. A., und B. E. HANSON: *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2820.
- [4] GLADFELTER, W. L.: *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2579.
- [5] HEATON, B. T., L. STRONA und S. MARTINENGO: *J. Organomet. Chem.* **215** (1981) 415.
- [6] OSELLA, D., S. AIME, G. NICOLA, R. AMADELLI, V. CARASSITI und L. MILONE: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 349.
- [7] SUTIN, K. A., J. W. KOLIS, M. MLEKUZ, P. BOUGEARD, B. G. SAYER, M. A. QUILLIAM und R. FAGGIANI: *Organometallics* **6** (1987) 439.
- [8] KORIDZE, A., O. A. KIZAS, N. M. ASTAKHOVA, P. V. PETROVSKII und YU. K. GRISHIN: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 853.
- [9] AIME, S., M. BOTTA, R. GOBETTO, D. OSELLA und L. MILONE: *Inorg. Chim. Acta* **146** (1988) 151.
- [10] BENFIELD, R. E., und B. F. G. JOHNSON: *Transition Met. Chem.* **6** (1981) 131.
- [11] LAUHER, J. W.: *J. Amer. Chem. Soc.* **108** (1986) 1521.
- [12] ALBRIGHT, T. A., S.-K. KANG, A. M. ARIF, A. J. BARD, R. A. JONES, J. K. LELAND und S. T. SCHWAB: *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1246.
- [13] MEALLI, C.: *J. Amer. Chem. Soc.* **107** (1985) 2245.
- [14] HOFFMANN, R.: *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397; HOFFMANN, R., und W. N. LIPSCOMB: *ibid.* **36** (1962) 2179, 3489; **37** (1962) 2872.
- [15] ANDERS, L. W., R. S. HANSEL und L. S. BARTELL: *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 5277; **62** (1975) 1641.
- [16] FORSTER, A., B. F. G. JOHNSON, J. LEWIS, T. W. MATHESON, B. H. ROBINSON und W. G. JACKSON: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 1042.
- [17] WOLFSBERG, M., und L. HELMHOLZ: *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 837.
- [18] BASCH, H., A. VISTE und H. B. GRAY: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **3** (1965) 458.
- [19] SLATER, J. C.: *Phys. Rev.* **98** (1955) 1039.
- [20] BARANOWSKIJ, W. I., und A. B. NIKOLSKIJ: *Teor. Eksp. Chim.* **3** (1967) 527.
- [21] HERMAN, F., und S. SKILLMAN: *Atomic Structure Calculations*. Englewood Cliffs, New Jersey Prentice Hall 1963.
- [22] CLEMENTI, E., und D. L. RAIMONDI: *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2686.
- [23] SLATER, J. C.: *Phys. Rev.* **36** (1930) 57.
- [24] BASCH, H., und H. B. GRAY: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **4** (1966) 367.
- [25] RICHARDSON, J. W., W. C. NIEUWPOORT, R. R. POWELL und W. F. EDGELL: *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 1057.

Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie Göttingen (FRG)

Thermodynamics of Phase Transitions for Disordered Polymers with Long-Range Interactions

By Ariel Fernández¹

With 1 Figure

(Received 16th June 1988)

Abstract

We consider an ensemble of random Hamiltonians. The quenched disorder is determined by all possible primary sequences for random copolymers made up of two kinds of monomers. Intra-chain interactions in the good solvent region are included. We shall concentrate on an adsorption process which induces a coil-globule phase transition. We present a treatment for the calculation of the partial specific heat capacity as a function of the temperature, thus the results are experimentally testable.

1. The ensemble of primary structures

The statistical mechanics for the folding of biopolymers is a problem of active interest since the prediction of tertiary structures from a given primary sequence of nucleotides remains an open question [1-4]. If, instead of dealing with a specific primary sequence, we deal with a whole statistical ensemble of primary structures, that is, all possible sequences made up of certain kinds of monomers, a question which arises naturally is: What are the configurational statistics of such an ensemble near a phase transition? In other words, what is the distribution of tertiary structures over the ensemble? This might be an extremely involved problem, different from the one formerly posed. Thus, we shall consider only specific properties of each configuration which will enable us to obtain thermodynamic data for the whole ensemble.

The coil-globule phase transition can be induced by adsorption at a specific temperature [5]. This is carried out by means of an interphase, other adsorption surfaces, vesicles, etc. The globular state is well characterized and has well-defined statistical-mechanical properties, as determined by LIFSCHITZ [1].

However, the present treatment is complicated by the fact that we are dealing with heteropolymers [6] instead of homopolymers. Moreover, we are introducing intra-chain long-range interactions in the good solvent region [7].

This poses nontrivial difficulties since the MARKOVIAN beads-on-the-string model with quenched disorder [4] does not hold. The long-range interactions make the process of bending non-MARKOVIAN. Moreover, we shall take advantage of the analogies between our system and certain models commonly encountered in condensed matter physics: the spin glasses [6-8]. Thus, the averaging over the quenched disorder in our case will be performed in the same spirit of the replica trick used in the context of spin glasses, where the ensemble is given by a probability distribution for the realization of a random variable determining the spin-spin coupling.

¹ ARIEL FERNÁNDEZ, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Am Faßberg, D-3400 Göttingen, FRG.

The main motivation for the present work is to get calorimetric data on the phase transition.

We shall resort to the standard conformational space-functional integral formalism proposed by EDWARDS [9]. The Hamiltonian for the disordered chain is made up of five contributions:

$$H(x(t)) = H^e + H^{(2)} + H^{(3)} + H^F + H^J, \quad (1)$$

$$H^e = \frac{1}{2} \int_0^N dt \left(\left\| \frac{\partial x(t)}{\partial t} \right\|^2 \right), \quad (2)$$

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \int_0^N \int_0^N dt dt' v(t, t') \delta(x(t) - x(t')) = \text{two-body volume-excluded interactions}, \quad (3)$$

$$H^{(3)} = \frac{C}{3!} \int_0^N \int_0^N \int_0^N \delta(x(t) - x(t')) \delta(x(t) - x(t'')) = \text{three-body interactions}, \quad (4)$$

$$H^F = \int_0^N (F_t(x(t))/T) dt = \text{attractive external field term}, \quad (5)$$

$$H^J = \int dR f(R) \delta(x(N) - R) = \text{virtual field contribution}. \quad (6)$$

Here, the “ t ” is the contour variable indicating the position on the chain, $x(t)$ denotes the position vector of the chain segment located between t and $t + \delta t$, $v(t, t')$ is the bare two-body volume-excluded coupling constant, C is the bare Flory interaction constant for the three-body contribution, $F_t(x(t))$ is the external field exerted at position t on the chain and $f(R)$ is the virtual field controlling the endpoint of the chain (the only relevant case consists in taking the limit $f = 0$).

Obviously the bare Hamiltonian depends on the primary sequence. For simplicity, we shall consider the case of two different kinds of monomers only. The strands are assumed to be randomly constructed. Thus, a specific primary sequence is determined unambiguously by a specific realization of the random variable $s(t)$, defined by:

$$\langle s(t) \rangle = 0 \quad (7)$$

and

$$\langle s(t) s(t') \rangle = \begin{cases} 1 & \text{if the monomer in the segment of the chain} \\ & \text{containing } t \text{ is of the same kind as that in} \\ & \text{the segment containing } t' \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (8)$$

Where “ $\langle \rangle$ ” denotes average over the ensemble of primary structures and we have assumed that $s(t)$ can only take the values ± 1 depending on the kind of monomer at position t .

The Hamiltonian depends on the specific realization of $s(t)$. Consequently, we define

$$v(t, t') = v + A(s(t) + s(t')) + Bs(t) s(t') \quad (9)$$

where A and B are unrenormalized constants. A localized field representing the trapping of the coil by the adsorption well is given by:

$$\frac{F_t(\mathbf{x}(t))}{T} = -\ln \{1 + T^{-1}(F_{\text{eff}} + \Lambda s(t)) \delta(\mathbf{x}(t))\}. \quad (10)$$

That is, the field is localized at $x = 0$. The constants F_{eff} and Λ have the dimensions of temperature. The external field must obviously be attractive in order to induce a phase transition. As the temperature is raised beyond a certain critical value T_c , the well defined by the potential F_t no longer holds the chain and a different correlation range regime (CRR) emerges (the coil).

The fixed-end partition function is

$$Z(N) = \int_{x(0)=0} dm(\mathbf{x}(t)) \exp(-H(\mathbf{x}(t))) \quad (11)$$

where $m(\mathbf{x}(t))$ is a measure in the space of paths. Thus, the Green function $G(N, \mathbf{R})$ is given by:

$$\left. \frac{\partial Z(N)}{\partial f(\mathbf{R})} \right|_{f=0} = G(N, \mathbf{R}) = \overline{\delta(\mathbf{x}(N) - \mathbf{R})} \quad (12)$$

where the bar on top of a quantity indicates average over all conformations for a given configuration (thermal average).

The ensemble of primary structures is thus determined by a measure $\varrho = \varrho(s(t))$ defined on the space of realizations for the random variable $s(t)$. Thus, the statistical weight of each primary structure needs to be determined in order to characterize the ensemble completely. To make the connection with spin glasses more explicit, we note that ϱ induces naturally a measure $\tilde{\varrho}$ in the space of realizations of the random variable $H(s(t))$. This is so because H is a smooth functional of $s(t)$. The map $\varrho \rightarrow \tilde{\varrho}$ is defined as follows: Let $A = A(s(t)) = \tilde{A}(H(s(t)))$ be an arbitrary functional, then the following equalities must hold:

$$\langle A \rangle = \int A(s(t)) d\varrho(s(t)) = \int \tilde{A}(H) d\tilde{\varrho}(H). \quad (13)$$

The first equality on the left follows from the definition of ensemble average and the second one, from the canonical equivalence of the measures. In the context of spin glasses, the measure ϱ over the ensemble of Hamiltonians $\{H(s(t))\}$ is equivalent to a measure over the ensemble of realizations of the random variable $v(t, t')$. This is so since the Hamiltonian is in this case defined by the coupling structure determined by a specific realization of $v(t, t')$. Thus, in this case:

$$\langle A \rangle = \int \tilde{A}(v) d\tilde{\varrho}(v). \quad (14)$$

2. Phase transition with quenched disorder

The problem of averaging the free energy over an ensemble of random Hamiltonians becomes extremely involved unless one can define an effective Hamiltonian with no disorder, belonging to the same universality class as the ensemble. We shall resort to

a replica trick analogous to that used in spin glasses in order to circumvent the problem of calculating $\tilde{\rho}(H)$. This trick will enable us to define an effective Hamiltonian corresponding to a homopolymer.

We shall denote by $Z(N)^M$, M positive integer, the partition function for M identical replicas of an arbitrarily chosen strand. This function can be extended analytically for M real [6]. The following relation will prove very useful:

$$\langle \ln Z(N) \rangle = \lim_{M \rightarrow 0} \frac{1}{M} (\langle Z(N)^M \rangle - 1). \quad (15)$$

The replica symmetry-breaking thus appears in the computation of $\langle Z(N)^M \rangle$. Let α, β be dummy indices labelling replicas, then we have:

$$\langle Z(N)^M \rangle = \prod_{\beta=1}^M Z_{\text{eff}, \beta}(N). \quad (16)$$

Where $Z_{\text{eff}, \alpha}$ is the partition function for an effective Hamiltonian corresponding to a homopolymer, that is, it contains no disorder. This Hamiltonian, however, couples the replicas labelled by the M values of the dummy index. The effective partition function can be evaluated by means of a perturbative expansion as follows:

$$Z_{\text{eff}} = Z^{(0)} + Z_{\text{eff}}^{(2)} + Z_{\text{eff}}^{(3)} + \dots \quad (17)$$

where $Z^{(0)}$ is the partition function for a homogeneous polymer strand with Hamiltonian: $H^{(0)} = H^e + H_{\text{eff}}^F + H^f$. The term H_{eff}^F represents the coupling to a field which contains no disorder, that is, with $A = 0$. The perturbation terms are given by:

$$\begin{aligned} Z_{\text{eff}}^{(2)} = & - \int_0^R dx \int_0^N dt'' \int_0^{t''} dt' \int_0^{t'} \\ & \times dt \{ v - A^2 \sum_{\beta \neq \alpha} G_{\beta 0}(t', x) G_{\beta 0}(t'' - t', O) G_{\beta 0}(N - t'', R - x) \} \\ & \times G_{\alpha 0}(t, x) G_{\alpha 0}(t' - t, O) G_{\alpha 0}(N - t', R - x). \end{aligned} \quad (18)$$

Where G_0 is the propagator with elastic Hamiltonian.

In momentum representation:

$$G_0(s, R) = (2\pi)^{-3} \int d^3 p \frac{\exp(ipR)}{p^2/2 + s} \quad (19)$$

we also have:

$$\begin{aligned} Z_{\text{eff}}^{(3)} = & -(C - 3A^2) \int_0^R dx \int_0^N dt'' \int_0^{t''} dt' \int_0^{t'} dt G_0(t, x) G_0(t' - t, O) \\ & \times G_0(t'' - t', O) G_0(N - t'', R - x). \end{aligned} \quad (20)$$

Thus, the effective Hamiltonian reads:

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} = & H^e + H_{\text{eff}}^F + H^f + \frac{v_{\text{eff}}}{2} \int_0^N \int_0^N dt dt' \delta(x(t) - x(t')) \\ & + \frac{C_{\text{eff}}}{3!} \int_0^N \int_0^N \int_0^N dt dt' dt'' \delta(x(t) - x(t')) \delta(x(t) - x(t'')) \end{aligned} \quad (21)$$

where:

$$C_{\text{eff}} = C - 3A^2 \quad (22)$$

and

$$v_{\text{eff}} = v + 2A^2 \lim_{M \rightarrow 0} \int_0^N \frac{\partial \ln \bar{Z}_t^M}{\partial f(R_x)} \bigg|_{\substack{f=0 \\ R_x=0}} dt. \quad (22')$$

The function \bar{Z}_t^M for M integer is the partition function averaged over the ensemble of primary structures for M replicas of a strand of length t whose endpoints coincide.

In order to determine the CRR for the effective Hamiltonian, we need to introduce a different representation. We start by discretizing the domain of the contour variable introducing a partition:

$$(j = 1, 2, \dots, N); \quad x(j) = x_j. \quad (23)$$

We also introduce transition operators \bar{W}_j defined by:

$$\bar{W}_j G(j-1, x_{j-1}) = G(j, x_j). \quad (24)$$

Thus, for $j = 1, 2, 3, 4$, we have:

$$\bar{W}_j G(j-1, x_{j-1}) = \exp(F(x_j)/T) \int dx_{j-1} g(x_j - x_{j-1}) G(j-1, x_{j-1}) \quad (25)$$

where F is a field with $A = 0$ and the coupling between links is assumed identical:

$$g(x_j - x_{j-1}) = (4a^2)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{4a^2}(x_j - x_{j-1})^2\right). \quad (26)$$

Here a is the average distance between adjacent links. For $j \geq 4$, the transition operators are different since we must consider long range interactions of the repulsive type (we denote them: " \hat{W}_j "):

$$\begin{aligned} \hat{W}_j G(j-1, x_{j-1}) &= \exp(-F(x_j)/T) \int dx_{j-1} g(x_j - x_{j-1}) \int \prod_{\tau=4}^{j-1} \{\Omega^{(2)}(x_j, x_{j-\tau}) \\ &G(j-\tau, x_{j-\tau}) dx_{j-\tau}\} \prod_{\tau, \tau'=4}^{j-1} \{\Omega^{(3)}(x_j, x_{j-\tau}, x_{j-\tau'}) G(j-\tau, x_{j-\tau}) G(j-\tau', x_{j-\tau'}) \\ &dx_{j-\tau} dx_{j-\tau'}\} G(j-1, x_{j-1}). \end{aligned} \quad (27)$$

For clarification, eq. (27) can be rewritten as:

$$\hat{W}_j G(j-1, x_{j-1}) = \bar{W}_j \hat{\Omega}^{(2)} \hat{\Omega}^{(3)} G(j-1, x_{j-1}). \quad (28)$$

Where $\hat{\Omega}^{(2)}$, $\hat{\Omega}^{(3)}$ are the two- and three-body interaction transition operators respectively. Their kernels are given by:

$$\Omega^{(2)}(x_j, x_{j-\tau}) = \exp\left\{-\frac{v_{\text{eff}}}{2} \delta_{x_j x_{j-\tau}}\right\}. \quad (29)$$

and

$$\Omega^{(3)}(x_j, x_{j-\tau}, x_{j-\tau'}) = \exp \left\{ -\frac{C_{\text{eff}}}{3!} \delta_{x_j x_{j-\tau}} \delta_{x_j x_{j-\tau'}} \right\}. \quad (30)$$

We are left with diffusion eqs. (25) and (27). However, the functions $G(j, x_j)$ do not form a Markov chain since the operator \hat{W}_j (j bigger than 4) and the "vector" $G(j-1, x_{j-1})$ are not statistically independent.

The globular state is characterized by the spectrum of \hat{W}_N for N large. The signature for that specific CRR is that the largest real eigenvalue, λ , is not an accumulation point in the spectrum but it represents a discrete level. The temperature T_c at which the phase transition between the two CRR's occurs is the temperature at which the level λ splits off from the continuum part of the spectrum. The situation of discrete largest eigenvalue is preserved for $T < T_c$. Since the term corresponding to the largest eigenvalue dominates the Green function, the free energy $\Delta F(N, R)$ for the effective homopolymer in the globular CRR is given by:

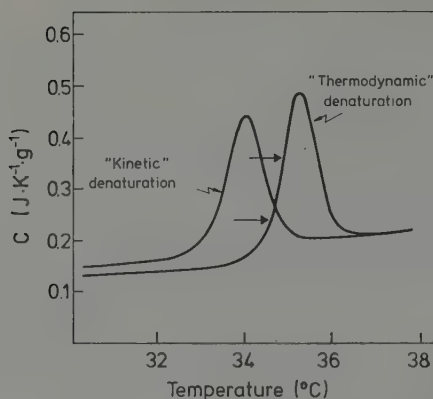
$$\Delta F(N, R) = -T \ln \lambda^N = -TN \ln \lambda \approx \Delta H(N, R). \quad (31)$$

For long enough chains, the free energy change equals the enthalpy change since the latter quantity is of order N , whereas $S = O(N^b)$ with $b = 1/3$ (see, for example, ref. [10]). Thus, to first approximation, the identification presented in eq. (31) is valid. The (dimensionless) partial heat capacity, $C(N, R)$, for the effective homopolymer in a neighborhood of the phase transition is given by:

$$C(N, R) = -N \left(\ln \lambda + \frac{T}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right). \quad (32)$$

Thus, we see that the calorimetric data are contained in the temperature-dependent behavior of the spectrum of \hat{W}_N for large N .

The results of the computation of $C = C(N; R)$ for the coil-globule transition are displayed in Fig. 1, in the plot termed "thermodynamic" denaturation. The globular state presents a lower heat capacity and it is stabilized at 32°C by 15 Kcal/mol with respect to a random coil configuration at the same temperature. Thus, the results show the relevance of a globular state as a regime with a distinct correlation range distinguishable from the random coil. These results are experimentally accessible. The design of such experiments is in the spirit of the measurements of specific heats of denaturation of native globular proteins and lipids as performed by PRIVALOV and co-workers [11]. It should be noted, however, that the globular states achieved by adsorption need not necessarily be the thermodynamically stable ones but they could be metastable, where each primary sequence uses its particular "trick" for folding, so as to constitute the optimal solvation agent for the vesicle or interphase. Thus, the optimal folding for the ensemble to behave as a "supersolvent" need not necessarily lead to a thermodynamically stable folding. This implies that the cooling down of the solution should be made with extreme care in order not to get metastable or "kinetic" folding. The situ-



Partial specific heat capacity v.s. temperature

Fig. 1. Calculation of the partial specific heat capacity making use of the temperature dependence of the spectrum for the transition operator.

Choice of parameters:

$a^2 = \text{mean square length of a link} = 10^2 \text{ \AA}^2$; $N = 10^3$

$v = \frac{1}{2} N^{-1/2}$; $A = \frac{1}{4} N^{-1/2}$; $B = N^{-1}$

External field: $F_{\text{eff}} = 270 \text{ K}$, $\lambda = 10 \text{ K}$

ation is qualitatively depicted in Fig. 1, where the hypothetical plot indicated as "kinetic" denaturation is regarded as corresponding to kinetically prepared metastable globules.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Alexander von Humboldt Foundation.

References

- [1] LIFSHITZ, I. M.: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **65** (1973) 1100 (Sov. Phys. JETP **38** (1974) 545).
- [2] CREIGHTON, T. E.: Proteins, Structure and Molecular Properties. San Francisco: W. H. Freeman & Co. (1983).
- [3] EIGEN, M., and P. SCHUSTER: The Hypercycle. Berlin: Springer 1979, Chapter 1.
- [4] GROSBERG, A. YU., and E. I. SHAKHNOVICH: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **91** (1986) 2159 (Sov. Phys. JETP **64** (1986) 1284).
- [5] DE GENNES, P. G.: J. Phys. (Paris) **37** (1976) 1445.
- [6] FERNÁNDEZ, A., and H. RABITZ: Biophys. Chem. **28** (1987) 89.
- [7] FERNÁNDEZ, A.: Chem. Phys. Letters, to appear; also: A. Fernández Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91** (1987) 753.
- [8] LAX, M.: Chem. Phys. **10** (1975) 285.
- [9] EDWARDS, F.: Proc. Roy. Soc. London **85** (1965) 613.
- [10] LIFSHITZ, I. M.: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **55** (1968) 2408 (Sov. Phys. JETP **28** (1969) 1280).
- [11] PRIVALOV, P. L.: Adv. Protein Chem. **33** (1979) 167.

Belorussisches Technologisches Institut „S. M. Kirow“, Minsk (UdSSR)

Calorimetric Study of Binary Systems with a Solubility Gap. 2.n-Heptane + N,N-Dimethylformamid, + Ethyleneglycol, + Tetrahydrofurfural Alcohol

By V. P. Belousov and S. G. Shutin¹

With 3 Tables

(Received 28th Juny 1988)

Abstract

The molar excess enthalpies, H^E , for binary mixtures of n-heptane with N,N-dimethylformamid, ethyleneglycol, tetrahydrofurfural alcohol were determined at 298.15, 308.15 and 318.15 K for molar fraction of polar component from 0.001 to 0.995. All mixtures have showed a partial solubility of components and endothermic mixing in full range of compositions.

The data on heats of mixing in systems: n-heptane + methanol, + γ -butyrolactone, + furfural and some salient features of calorimetric experiment in heterogeneous liquid mixtures were reported in our previos paper [1]. The new results for binary systems with two liquid phases are included in this paper.

Experimental

Materials

Mercury impurities present were washed off by an 8 per cent nitric acid. n-Heptane was distilled with 35 theoretical plate column over metallic sodium. N,N-Dimethylformamid (DMF) may include impurities of formic aldehyde, formic and acetic acids, water, etc. To decompose these acids and to grossly desiccate DMF (USSR, reagent grade) the latter was treated by KOH. Then distillation under atmospheric pressure and vacuum were carried out. Ethyleneglycol (EG, USSR, reagent grade) containing impurities of propylene- and butyleneglycol was purified by distillation with column in vacuum. Sodium sulphate Na_2SO_4 was used to desiccate EG. Tetrahydrofurfural alcohol (THFA) may be oxidized by atmospheric oxygen in light. So the original THFA (USSR, reagent grade) has been degassed by repeated freezing and melting to remove dissolved oxygen. Then the reagent was distilled with column in vacuum. The impurities content in the end-point product was less than 0.5 per cent, with 0.4 per cent of γ -butyrolactone being determined by chromatographic technique.

All materials were stored together with molecular sieves in dry atmosphere and darkness. THFA was kept under dry argon.

Physical constants of reagents are given in Table 1.

¹ V. P. BELOUSOV and S. G. SHUTIN, Belorussisches Technologisches Institut „S. M. Kirow“, Minsk, UdSSR.

Table 1. Physical constants of materials. $T = 293.15$ K

Material	Refractive index		Density [g cm ⁻³]	
	Our data	Literature	Our data	Literature
n-Heptane	1.3876	1.38765 [3, 4]	0.6838	0.683 76 [4, 5]
Ethyleneglycol	1.4318	1.4318 [3, 5]	1.1141	1.1088 [5, 6] 1.1155 [4]
DMF	1.4303	1.4303 [6] 1.4305 [5]	0.9443 ¹	0.9445 ¹ [3, 4] 0.945 ¹ [6]
THFA	1.4519	1.4517 [5] 1.4520 [7]	1.0560	1.0535 [5] 1.0568 [7]

¹ $T = 298.15$ K

Procedure

The heats of mixing have been measured by adiabatic calorimeter of BELOUSOV and PONNER [2]. This device makes it possible to mix components under atmospheric pressure without gas phase. The error of calorimetric measurements was less than 1 %. Mercury has been used as a liquid seal of the calorimetric cell. To evaluate the interaction heat of polar reagents and mercury special experiment was carried out. The heats of break of bulb with reagent in cell filled with mercury and in cell filled with the same reagent were found to be equal.

Results

The excess enthalpies H^E for the systems studied presented in Table 2. Superscript "1" designates the compositions corresponding to a two-phase (liquid-liquid) state of a system. Because of the low mutual solubility of components at experimental temperature for the n-heptane + EG system it was not possible to measure heats of mixing for homogeneous solutions. All data in this system have been obtained for a two-phase region. The experimental results for such regions of the systems studied were approximated by equation:

$$H^E/(\text{J mol}^{-1}) = h_0 + h_1X \quad (1)$$

The results for homogeneous solutions are difficult to represent with conventional smoothing equations due to the large difference between partial molar excess enthalpies of polar components at small X and of n-heptane at $X \rightarrow 1$. We applied the equation from paper [8]:

$$H^E/(\text{J mol}^{-1}) = [X(1 - X)/\{1 + K(2X - 1)\}] \sum_{i=0}^n h_i(2X - 1)^i \quad (2)$$

where $0 \leq K < 1$.

Table 2. The excess enthalpy data

X	H^E [J mol ⁻¹]	X	H^E [J mol ⁻¹]	X	H^E [J mol ⁻¹]
$X \text{ C}_3\text{H}_7\text{NO} + (1 - X) \text{ n-C}_7\text{H}_{16}$					
$T = 298.15 \text{ K}$					
0.0008	12.8	0.0495	549	0.7543 ¹	660
0.0012	17.9	0.0498	546	0.8701 ¹	669
0.0015	23.2	0.0514	562	0.9374	534
0.0020	30.0	0.0621	652	0.9532	417
0.0062	87.1	0.1116 ¹	699	0.9778	206
0.0130	173	0.2518 ¹	675	0.9857	135
0.0204	265	0.3993 ¹	679	0.9899	96.3
0.0404	468	0.4833 ¹	676	0.9943	54.5
$T = 308.15 \text{ K}$					
0.0014	21.0	0.0503	565	0.8796 ¹	812
0.0017	25.9	0.0535	591	0.9112	750
0.0048	68.6	0.0545	606	0.9139	728
0.0108	146.5	0.0635	672	0.9215	678
0.0176	230	0.0822	792	0.9467	477
0.0206	267	0.1125 ¹	896	0.9599	367
0.0257	322	0.1404 ¹	889	0.9792	198
0.0268	337	0.2401 ¹	889	0.9913	84.0
0.0274	348	0.4784 ¹	855	0.9934	64.3
0.0458	532	0.7528 ¹	830	—	—
$T = 318.15 \text{ K}$					
0.0014	21.0	0.0502	563	0.8369 ¹	996
0.0055	77.1	0.0526	596	0.9143	733
0.0100	135.6	0.0629	684	0.9397	543
0.0117	159.0	0.0734	764	0.9775	397
0.0127	170.4	0.1050	985	0.9710	273
0.0210	269	0.1756 ¹	1137	0.9855	141
0.0319	392	0.2809 ¹	1116	0.9870	125.7
0.0488	563	0.3402 ¹	1086	0.9940	59.7
0.0502	564	0.7458 ¹	1011	—	—
$X \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + (1 - X) \text{ n-C}_7\text{H}_{16}$					
$T = 298.15 \text{ K}$					
0.0250 ¹	5.6	0.5651 ¹	2.7	0.6693 ¹	2.5
0.0502 ¹	5.4	0.6011 ¹	2.8	0.8952 ¹	1.2
$T = 308.15 \text{ K}$					
0.0955 ¹	8.4	0.2131 ¹	8.9	0.4639 ¹	5.9
0.1000 ¹	9.0	0.2522 ¹	8.5	0.8057 ¹	3.0
0.1352 ¹	9.3	0.3836 ¹	7.4	—	—

Table 2. (continued)

X	H^E [J mol ⁻¹]	X	H^E [J mol ⁻¹]	X	H^E [J mol ⁻¹]
$T = 318.15 \text{ K}$					
0.1428 ¹	14.3	0.1839 ¹	14.4	0.7542 ¹	7.3
0.1444 ¹	13.9	0.7030 ¹	8.5	0.7988 ¹	7.4
0.1506 ¹	14.0	0.7440 ¹	7.5	—	—
$X\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_2 + (1 - X)\text{n-C}_7\text{H}_{16}$					
$T = 298.15 \text{ K}$					
0.0013	23.7	0.0654	538	0.6500 ¹	842
0.0014	23.3	0.0922	653	0.7865 ¹	842
0.0014	24.8	0.1005	648	0.8098	799
0.0018	34.5	0.1088	699	0.8399	724
0.0022	38.0	0.1334	756	0.8921	547
0.0029	50.6	0.1670	834	0.9255	403
0.0074	116.3	0.1677	833	0.9421	329
0.0135	194	0.1999 ¹	837	0.9744	156.4
0.0282	326	0.2897 ¹	840	0.9823	107.3
0.0471	453	0.3228 ¹	841	0.9838	103.5
0.0492	469	0.4924 ¹	841	0.9883	75.2
0.0522	478	0.5707 ¹	842	0.9898	66.3
$T = 308.15 \text{ K}$					
0.0023	42.2	0.1432	883	0.6611 ¹	1074
0.0032	56.5	0.1494	902	0.7244	1022
0.0068	113.0	0.2000	993	0.7360	990
0.0088	141.2	0.2292	1042	0.7907	865
0.0118	185.6	0.2618	1082	0.8233	801
0.0164	253	0.2809 ¹	1088	0.8666	654
0.0231	308	0.3031 ¹	1077	0.9000	550
0.0465	485	0.3355 ¹	1076	0.9429	352
0.0512	521	0.4195 ¹	1078	0.9535	281
0.0726	628	0.5094 ¹	1090	0.9731	166
0.0885	708	0.5377 ¹	1069	0.9832	109.5
0.1211	821	0.6010 ¹	1070	—	—
$T = 318.15 \text{ K}$					
0.0013	24.0	0.1932	1070	0.7528	1047
0.0022	39.1	0.2709	1193	0.8238	861
0.0041	70.6	0.3440	1285	0.8825	646
0.0099	160.2	0.4012	1278	0.9292	407
0.0121	191	0.4647	1283	0.9552	270
0.0190	276	0.4827	1286	0.9721	182.3
0.0327	414	0.5061	1281	0.9853	97.3
0.0463	526	0.5128	1260	0.9909	55.5
0.0693	675	0.5559	1250	0.9927	50.4
0.1342	908	0.6710	1140	—	—

The coefficient K of eq. (2) was found by iterative method. Every iteration included linear regression to calculate the coefficients h_i at a given K .

The constants of eq. (1) and (2) are presented in Table 3, where S_f is a root-mean-square error of approximation.

Table 3. Coefficients of smoothing eq. (1) and (2)

T [K]	K	h_0	h_1	h_2	h_3	h_4	S_f
[J mol ⁻¹]							
$X\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} + (1 - X)\text{n-C}_7\text{H}_{16}$							
a) homogeneous regions							
298.15	0.965	7513	6413	2318	2870	—	3.3
308.15	0.983	5487	7565	8454	2097	-4079	3.5
318.15	0.910	8144	6980	2067	1897	—	4.8
b) heterogeneous region							
298.15	—	694	-37	—	—	—	2.3
308.15	—	908	-108	—	—	—	2.2
318.15	—	1170	-211	—	—	—	2.5
$X\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + (1 - X)\text{n-C}_7\text{H}_{16}$							
heterogeneous region							
298.15	—	5.7	-5.0	—	—	—	0.1
308.15	—	10.1	-8.3	—	—	—	0.6
318.15	—	15.8	-10.8	—	—	—	0.4
$X\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + (1 - X)\text{n-C}_7\text{H}_{16}$							
a) homogeneous regions							
298.15	0.930	4256	4084	2668	1555	—	5.7
308.15	0.925	4662	4049	2538	1723	—	8.0
318.15	0.900	5139	4245	2166	1204	—	13.5
b) heterogeneous region							
298.15	—	838	6	—	—	—	0.4
308.15	—	1089	-24	—	—	—	3.0
318.15	—	complete miscibility					—

Discussion

The heats of mixing for the DMF + n-Heptane system were obtained by QUITZSCH et al. [9] at $T = 298.15$ K. Our results show 10% higher systematic deviations for two-phase mixtures than those of [9]. The deviations may be due to both low data reproducibility of paper [9] and incomplete mixing of liquids. The scattering with respect to the smoothing line of enthalpy values reported by QUITZSCH and coworkers for homogeneous regions is particularly high (up to ± 10 –12 per cent). For other systems, we found no data in literature. BITTRICH and REM [10] have studied excess

enthalpy in n-hexane + EG at 298.15 K. According to [10], the excess enthalpy of alkane-rich phase is 11.2 J mol^{-1} and that of alkane-poor phase is 6.7 J mol^{-1} . For EG + n-heptane we have obtained 5.7 J mol^{-1} and 0.7 J mol^{-1} , respectively. It is necessary to take into account that excess enthalpies of liquid phases in nonelectrolyte systems of polar component + alkane type are increasing with mutual solubility. Therefore the difference between the n-heptane + EG system, and n-hexane + EG seems to be reasonable because mutual solubility in the latter system is higher [11].

Our data for the THFA + n-heptane system were compared with those of BOLINAGA, GRACIA, and LOSA [12] for the system of THFA + c-hexane, with the agreement being satisfactory. As one would expect for THFA + n-heptane, excess enthalpies are slightly higher due to the gain in molecular size of alkane. Partial molar excess enthalpy of THFA in c-hexane at infinite dilution and $T = 303.15 \text{ K}$ ($18,000 \text{ J mol}^{-1}$) calculated by author [12] is in accord with our data for THFA in n-heptane at $T = 298.15 \text{ K}$ ($18,400 \text{ J mol}^{-1}$) and $T = 308.15 \text{ K}$ ($19,000 \text{ J mol}^{-1}$).

The experimental data have largely been presented in this and previous [1] papers. Next our article will be devoted to theoretical problems and discussion of the results obtained.

References

- [1] BELOUSOV, V. P., and S. G. SHUTIN: *Z. phys. Chemie*, Leipzig **269** (1988) 689.
- [2] BELOUSOV, V. P., and V. PONNER: *J. Phys. Chem. (USSR)* **V. 42** (1968) N. 8, p. 2124-2127.
- [3] Organic solvents. Physical properties and methods of purification. Ed.: WEISSBERGER, A., E. S. PROSKAUER, J. A. RIDDICK and E. E. TOOPS. New York: Interscience publishers, INC 1955.
- [4] RABINOVICH, V. A., and Z. V. HAVIN: *Kratkiy Khimicheskiy spravochnik*, Leningrad (USSR): Khimiya 1977.
- [5] *Svoystva organicheskikh soedineniy*, Leningrad (USSR): Khimiya 1984.
- [6] GORDON, A., and P. FORD: *Sputnic himika*, Moscow (USSR): Mir 1976.
- [7] CHERNYAEVA, G. N., J. I. HOLKIN and R. A. SLEPEN: *Obshaya i prikladnaya himiya*, Minsk (USSR): Vishaya shkola 1969, N. 1, S. 232-236.
- [8] EWING, M. B., K. A. JOHNSON and M. L. MCGLASHAN: *J. Chem. Thermodyn.* **V. 16** (1985) N. 6, p. 513-521.
- [9] QUITZSCH, K., D. STRITTMATTER and G. GEISELER: *Z. phys. Chemie*, Leipzig **240** (1969) 107.
- [10] REHM, K., and H.-J. BITTRICH: *J. Phys. Chem. (USSR)*, **V. 52** (1978), N. 2, p. 330-335.
- [11] *Spravochnik po rastvorimosti*. Tom 1, Moscow-Leningrad: Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, 1961.
- [12] BOLINAGA, R., M. GRACIA and C. G. LOSA: *J. Chem. Thermodyn.* **V 10** (1978), N. 7, p. 667-674.

World Open University, Division of Physics, Halifax, Nova Scotia, Canada

Crosslinked Macromolecular Systems as an Example of Systems with Discrete Interactions I.

By W. Klonowski^{1,2}

With 1 Figure

(Received 19th June 1987)

Abstract

The theory presented is a generalization of our theory of crosslinked, entanglement or contact networks in (bio)polymer systems. It is applicable to any System with Discrete Interactions (SDI), i.e. one which lacks crystal-like translational symmetry, but any structural element of which interacts directly only with a finite (in most cases a small) number of other elements. Such amorphous materials as superpolymers (ferrofluids, worm-like micelles, colloidal necklaces), ceramics and glasses obtained by sol-gel processes, fractal colloidal aggregates are other examples of SDI.

1. Introduction

The structure of an amorphous material lacks crystal-like translational symmetry, and so it may be characterized only in a statistical manner. If any element of an amorphous system under consideration interacts directly only with a finite, usually a small number of other elements, that is if interactions are localized and short-range, we call such a system a *System with Discrete Interactions (SDI)*. Any element of SDI still may, however, interact with some external field; in such a way different elements may become correlated even if not interacting directly with one another.

Crosslinked polymers are a good example of SDI. However, during last decade physicists have paid more and more attention to new classes of materials, e.g. so called superpolymers (ferrofluids, worm-like micelles, colloidal necklaces), fractal colloidal aggregates, ceramics produced by sol-gel processes etc. which also belong to that class of materials. They are built of elements much larger than molecules (each such element may be itself e.g. a microgel particle, composed of a huge number of monomers) which associate into chain structures with polymer like properties (polyelements). Their material properties are in many aspects analogous to those of "normal" polymers.

To make it possible to apply theories built up for crosslinked polymers to superpolymers and other SDI it is necessary to systematize notions of elements, interactions etc. and the procedure of structural calculation. Our probabilistic-topological theory of networks in polymer systems may easily be generalize to deal with general SDI.

In earlier works [1–4] on the Probabilistic Theory of Crosslinked Systems (PTCS) the author has applied a new method to calculate macroscopic properties of crosslinked systems composed of linear macromolecules. Here this method, further called DAPOST—the *Difference A POSTeriori Calculation Scheme (Algorithm)*—is formulated in a general manner to make possible its application to different systems with discrete interactions.

¹ Prof. Dr. W. KLONOWSKI, Head, Division of Physics, World Open University, 974 McLean St., Halifax, N. S., Canada B3H 2V1.

² This work has been partially done when the author was with McMaster University Institute for Polymer Production Technology, Hamilton, Ontario, Canada.

The *main assumption* on which DAPOST is based is that elements which are identical *a priori*, (i.e. when the interactions have been "switched off") become different *a posteriori* (i.e. when the interactions are "switched on") and are then to be subdivided into equivalence categories and classes.

By an *interaction* we mean here and throughout the whole of this paper a certain assembly of system elements which are combined and kept together (for a time comparable with the time scale of the phenomena of interest) by some constraints, called interaction forces. Each such an assembly is assumed to be composed of a finite (generally small) number of elements localized in the volume approximately equal to the simple sum of their individual volumes. In this sense the interactions are said to be *discrete* ones, as they are confined to some neighbour elements. To be neighbours is a necessary but not a sufficient condition that the elements must fulfill to be involved in an interaction in the above sense. Generally only some of the elements present in the system are *active* ones, i.e. are able to form interacting assemblies (interactions); moreover, active elements are often of different types and some combination rules, saying which types of elements may interact together, must be fulfilled. On the other hand, an active element may be involved simultaneously in interactions of different types.

The nature of interaction forces is of no importance for our considerations. So, no quantum-theoretical notions, like interaction Hamiltonian, interaction symmetry etc. are applicable. Only combination rules in the above sense and the information about interaction forming processes (i.e. what numbers and types of elements, in a random or a correlated manner, form interacting assemblies) are important.

We shall show how, with only general information about the system elements, the interactions between them, and the interaction forming processes, one may characterize quantitatively the classes of *a posteriori* different elements. Further probabilistic considerations are then considerably simplified as they are applied not to the set of real elements, but to the quotient set (i.e. to the set of classes of equivalent elements). In this way one may quantitatively characterize different equivalence classes of interactions and build up so called *probabilistic representation* of the system structure—the distribution of interactions into different categories and classes.

Representing systems with discrete interactions by (hyper)graphs give the possibility to build up different equivalent probabilistic representations and facilitates calculations. Finally, physical characteristics of the system are calculated as certain functionals on the appropriate probabilistic representation of the system structure.

2. Basic Definitions, Notations and Principles

We assume that there are I different types of active elements and S types of interactions in the system. The *interaction*, $C^{(s)}$, of a type s ($s = 1, \dots, S$) is defined as an F_s -tuple of *active elements*, $E^{(i_f)}$, where the superscript i_f ($i_f = 1$ or 2 or ... or I , for $f = 1, \dots, F_s$) denotes that the element of the i -th type is placed on the f -th position in the F_s -tuple:

$$C^{(s)} = (E^{(i_1)}, \dots, E^{(i_{F_s})}). \quad (1)$$

However, to be able to form an interaction the elements $E^{(i,j)}$ must fulfill certain conditions strictly depending on the system under consideration. Generally, only some precisely defined combinations of active elements are considered as interactions in the strict sense of the definition (1).

We shall use the word "type" to characterize the differences a priori (e.g. those of chemical origin), whereas the terms "category", "class" and "subclass" are reserved to characterize a posteriori differences; so each type may be subdivided into different categories and these in turn into adequate classes and subclasses.

When one speaks about classification of interactions "a priori" according to their different types, one means differences arising from the manner in which they are composed of different types of elements. The following is an example: one would speak about different types of interactions when the primary system contains 4 types of active elements, say A, B, C, D, such that A combine only with B, whereas C only with D, so two types of interactions (AB) and (CD), may be distinguished (this is a case e.g. of base-pairing in nucleic acids; but if one is interested in base-pairing errors, then more interaction types may be introduced).

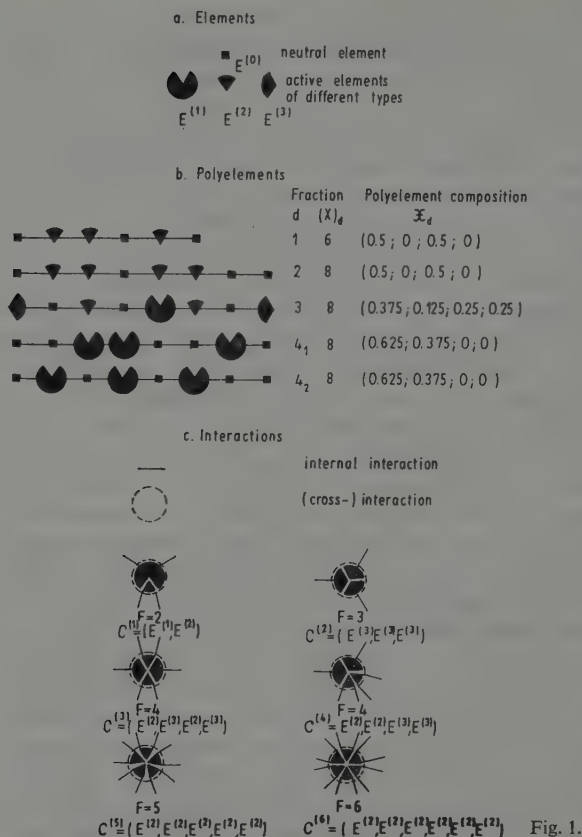
Depending on the details of the system's structure those F_s -tuples (1) which differ only by a permutation of elements are considered either as belonging to a single interaction type or to different *isomeric types* (by analogy to chemical isomery). So the interaction (A, B, C) may, but does not have to, be of a type different from the interaction (A, C, B) or the interaction (C, B, A) etc.

Distinct interaction types which differ from one another just in the number F_s of elements they are composed of may still exist, even if there is only one type of active elements in the system.

The simplest example of interactions are pairwise local interaction, for example formation of crosslinks in reactions between two chemical groups belonging to different macromolecules. Supramolecular networks may be formed in such a way. But if network junctions themselves are formed e.g. by small crystallites, F_s may be much greater than 2 and may differ from one type of junction to another. One says that the interactions may differ by their *functionality*.

The subdivision of *interactions* into *classes* and *subclasses* is sharp, i.e. each interaction is classified into one and only one class and subclass. The subdivision into *categories* is fuzzy [5], i.e. at a given moment each interaction belongs to the m_s -th category ($m_s = 1, \dots, M_s$) with some probability, $p_{m_s} \left(\sum_{m_s=1}^{M_s} p_{m_s} = 1 \right)$; however, the contributions of different categories are well defined at any moment. Namely, the fact that some important criteria of interaction subdivision may be fuzzy ones implicates that one must introduce categorization of interaction apart of their classification.

The relations which are the base of the subdivision of interactions into categories and classes depend on the system properties. The interactions classified into a given category and/or belonging to a given class are equivalent and so indistinguishable in context of certain physical properties of the system. The subdivision of classes into subclasses arises in a natural way in the course of probabilistic considerations.



But one observes that contributions of different subclasses of the same class of interactions to the macroscopic properties of the system may be different (cf. the example of crosslinked polymer in Ref. [4, 6]).

In DAPOST Calculation Scheme the elements which form an interaction of the m_s -th category are a posteriori classified, independently of their types, as belonging to the m_s -th category of elements and then subdivided into classes, depending on the rules of interaction between the elements and on the convention adopted for subdivision of the m_s -th category of interactions, into classes and subclasses:

$$C_{k,v}^{(s)m_s} = (E_{i_1}^{(i_1)m_s}, \dots, E_{i_F}^{(i_F)m_s}). \quad (2)$$

The subdivision of elements among categories is fuzzy in the same sense as the subdivision of interactions. So, the populations of elements in different categories are also

Fig. 1. An example of a System with Discrete Interactions to illustrate basic definitions of the theory.

(a) One assumes that there exist neutral elements and three different types of active elements in the system. Further it is assumed that an element $E^{(3)}$ may be involved in only one internal interaction, whereas an element $E^{(1)}$ or $E^{(2)}$ is always involved in two internal interactions; a neutral element $E^{(0)}$ may be involved either in one or in two internal interactions (see below)

(b) Polyelements are composed of elements linked together by internal interactions (here represented by line segments). In agreement with the above assumptions concerning elements, $E^{(1)}$ and $E^{(2)}$ may not be placed at the ends of polyelements, whereas $E^{(3)}$ may only be placed at an end. Four polyelement fractions are shown. In analogy with common use in physical chemistry of the term "fraction", the polyelements 1 and 2 having identical composition, \mathcal{X}_d , but different total numbers of elements, X_d , are classified among different fractions. However, according to our definitions, the polyelements 2, 3 and 4 which have identical total number of elements but different composition, are also classified among different fractions. Fraction 4 is subdivided into two subfractions, 4_1 and 4_2 ; the polyelements classified in those subfractions are identical in both the total number of elements and the composition, but they differ in the way their constituent elements are connected with one another (chemical structural isomerism is an analogue)

(c) Active elements may be involved in different types of cross-interactions. To underline its discrete character, a cross-interaction is represented by a broken circle surrounding interacting elements. The number of bound elements which form an interaction of a given type is, by definition, the interaction functionality, F . Six interaction types of different composition and/or functionality are shown; under each interaction type both its functionality and its detail composition of various active elements are indicated. The interactions $C^{(3)}$ and $C^{(4)}$ are two isomeric types—they have the same functionality and the same composition but they differ in the way the bound elements are arranged relative to one another. The interaction $C^{(5)}$ and $C^{(6)}$ are composed of only one element type, but they differ by their functionality

well defined at any moment. Elements classified as belonging to a given category and/or to a given class are equivalent (with respect to properties adopted for the subdivision of interactions into categories and classes), and so they are indistinguishable in the context of forming interactions.

One should always keep in mind that, in general, different types are categorized in different ways. However, the elements forming an interaction are a posteriori all classified to the same category m_s to which this interaction belongs [cf. eq. (2)].

By $E^{(0)}$ one will denote *neutral*, non-active elements, i.e. those not able to form interactions; the elements $E^{(i)}$ ($i = 1, \dots, l$) which may combine together to form interactions will be called *active ones* (cf. Fig. 1). W and W^a will denote, respectively, the total number of all elements (including neutral ones) and the total number of active elements in the whole system.

The elements may be distributed into D *fractions*; in the d -th fraction the elements are assumed to be somehow internally connected into *polyelements*, each containing X_d elements (cf. Fig. 1). These *internal interactions* linking elements into polyelements may be treated in the same way as *cross-interactions* between different polyelements according to DAPOST, considered, if necessary, just as other interaction types. The

same element may be involved both in internal- as well as in cross-interactions. The following is an example: chemical group may interact with other groups forming a (macro)molecule (polyelement) and at the same time it may interact with a group belonging to another (macro)molecule, forming a crosslink (cross-interaction). Further, when speaking about an interaction we mean cross-interaction if it is not made explicit otherwise.

For any quantity \mathcal{A} the symbols $(A)_d$ and A will denote, respectively, the value of \mathcal{A} in the d -th fraction and the total value for the whole system; the global value, A , is obtained by simple summation of $(A)_d$ over all fractions, whereas the mean value \bar{A} , will be computed by averaging $(A)_d$ with the proper distribution function over all fractions.

The total number of polyelements in the whole systems will be denoted by N . The d -th fraction ($d = 1, \dots, D$) is composed of $(N)_d$ polyelements, where

$$(N)_d = (W)_d / X_d, \quad (3)$$

As special cases one may consider a system composed of one fraction (i.e. $D = 1$) and fractions of elements not connected into polyelements (i.e. $(X)_d = 1$ for some d).

Polyelements belonging to the d -th fraction ought to have not only identical total number of elements, X_d , but also identical *polyelement composition*, $\mathcal{X}_d = \{(x^{(i)})_d\}$, where

$$(x^{(i)})_d = (X^{(i)})_d / (X)_d \quad (i = 0, 1, \dots, I). \quad (4)$$

Polyelements having the same total number of elements, $(X)_d$, but different compositions, \mathcal{X}_d , are classified among different fractions as well as ones having the same \mathcal{X}_d but different $(X)_d$. For many applications, however, polyelements having identical both $(X)_d$ and \mathcal{X}_d but differing in the way the constituent elements are connected by internal interactions (structural chemical isomery is an analogue) must be considered as distinct ones—they are classified among different *subfractions*, d_1, d_2, \dots (cf. Fig. 1).

The mean number of elements in a polyelement will be denoted by \bar{X} , and of these of the i -th type by $\bar{X}^{(i)}$:

$$\bar{X} = W/N, \quad (5)$$

$$\bar{X}^{(i)} = W^{(i)}/N. \quad (6)$$

The active elements may bind together to form interactions. However, at any moment there are some active elements of any type which are not involved in any interaction. Such elements will be denoted $E^{(i)0}$ and called non-bound elements of the i -th type. An active element involved in any interaction will be called a bound one. Z^0 and $Z^{(i)0}$ will denote numbers of all non-bound elements and those of the i -th type; Z and $Z^{(i)}$ are the respective numbers of bound elements, no matter what their category and class, at any given moment. For any type of element and for any fraction at any moment

$$(Z^{(i)})_d + (Z^{(i)0})_d = (W^{(i)})_d. \quad (7)$$

The $(Z^{(i)})_d$ bound elements of the i -th type are distributed among $(N)_d$ polyelements forming the d -th fraction; so, at any moment there are $(N^0)_d$ non-bound polyelements i.e. bearing no bound element of any type.

One introduces the *distribution function of elements* (taking into account all elements, including neutral ones), $u = \{(u)_d\}$, the *distribution functions of elements of the i -th type*, $u^{(i)} = \{(u^{(i)})_d\}$ ($i = 1, \dots, I$), as well as the *distribution function of polyelements*, $y = \{y_d\}$, between D different fractions, where

$$(u)_d = (W)_d / W, \quad (8)$$

$$(u^{(i)})_d = (W^{(i)})_d / W^{(i)}, \quad (9)$$

$$(y)_d = (N)_d / N. \quad (10)$$

The relationship between functions u or $u^{(i)}$ and y is similar to that between weight- and number-molecular weight distribution function in polymers [1]

$$u_d = (y)_d (X)_d / \bar{X} \quad (11)$$

$$(u^{(i)})_d = (y)_d (X^{(i)})_d / \bar{X}^{(i)}. \quad (12)$$

One introduces also the *distribution functions of bound elements between polyelements* of the d -th fraction, $(f_c^{(i)})_d = \{(f_c^{(i)})_d\}$, ($i = 1, \dots, I$), where $(f_c^{(i)})_d$ denotes the contributions of polyelements belonging to the d -th fraction and comprising exactly c bound elements of the i -th type, $(N_c^{(i)})_d$, as referred to the total number of polyelements, $(N)_d$, in this fraction:

$$(f_c^{(i)})_d = (N_c^{(i)})_d / (N)_d \quad (13)$$

and analogous functions, $f_c^{(i)} = \{f_c^{(i)}\}$, for the whole system, where

$$f_c^{(i)} = N_c^{(i)} / N. \quad (14)$$

When all functions $(f_c^{(i)})_d$, ($d = 1, \dots, D$), are known, then the functions $f_c^{(i)}$ for the whole system may be calculated by their averaging with the distribution function of polyelements, y :

$$f_c^{(i)} = \sum_{d=1}^D (f_c^{(i)})_d (y)_d. \quad (15)$$

The algorithm DAPOST will be formulated in the subsequent paper in this journal.

References

- [1] KLONOWSKI, W.: Rheol. Acta **18** (1979) 442, 667, 673.
- [2] KLONOWSKI, W.: Bull. Cl. Sci. Acad. Roy Belgique LXIV (1979) 568.
- [3] KLONOWSKI, W.: Polymer Bull. **10** (1983) 567.
- [4] KLONOWSKI, W.: J. Appl. Phys. **58** (1985) 2883.
- [5] KAUFMANN, A.: Introduction to the Theory of Fuzzy Subsets, Vol. 1, New York: Academic Press 1975.
- [6] KLONOWSKI, W.: Z. phys. Chemie, Leipzig **266** (1985) 927.

*World Open University, Division of Physics, Halifax, Nova Scotia, Canada***Crosslinked Macromolecular Systems as an Example of Systems with Discrete Interactions II.¹**By **W. Klonowski**²

With 3 Figures and 1 Tables

(Received 19th June 1987)

Abstract

The theory systematizes information about the system, one needs to make possible application of the so called DAPOST Calculation Scheme to calculate important structural characteristics of the system and structure-property relationships. The theory is based on probabilistic and topological considerations and so it is applicable to systems far from thermodynamic equilibrium. Sol-gel oscillatory transitions, predicted by our theory for non-equilibrium crosslinked polymer systems, have recently been observed in glassy silica supergels.³

1. The DAPOST algorithm

Following the general lines developed in the preceding paper we shall give now details about DAPOST algorithm. The information one needs about the system consist of (cf. Part I and Fig. 1):

A. Information a priori about elements

1. The types of active elements $E^{(i)}$ and their numbers, $W^{(i)}$, ($i = 1, \dots, I$), as well as the total number of elements, W , and the total number of polyelements, N , in the whole system.

2. The distribution functions \mathcal{U} of all elements and $\mathcal{U}^{(i)}$ of active elements of each type ($i = 1, \dots, I$) as well as the distribution function \mathcal{V} of polyelements in between D different fractions.

This information is enough to characterize completely the primary system's composition (e.g. to calculate $(X)_d$ and $\{(x^{(i)})_d\}$, for all fractions). Moreover, very often these characteristics do not change with time for the given system under consideration but depend only on the primary system preparation. However, if internal interactions are also considered, the distribution functions \mathcal{U} , $\mathcal{U}^{(i)}$, \mathcal{V} may depend on numbers $Q^{(s)}_{m_s}$ of the interaction of different types and categories (cf. B.1) and through them on time, even if numbers $W^{(i)}$, W and N remain constant.

¹ This work has been partially done when the author was McMaster University Institute for Polymer Production Technology, Hamilton, Ontario, Canada.

² Prof. Dr. W. KLONOWSKI, Head, Division of Physics, World Open University, 974 McLean St., Halifax, N. S., Canada B3H 2V1.

³ Note of the editor: The original paper contains 2 appendices which are not included here but may be found in Chapters I.2, I.4 and I.5 of [8] (with slightly different notation) or in Chapter 5 and the Appendix of [22].

B. Information a priori about interactions

1. The interaction composition of elements (the combinations of elements which can form an interaction):

- i. what types of interactions are present, i.e., how many elements, of what types and in what different manners may interact together to form an interaction;
- ii. what categories of interactions will be distinguished;
- iii. how the classes of interaction will be singled out.

This is the qualitative information we need.

2. The numbers $Q^{(s)m_s}$ of the interactions of the m_s -th category of the s -th type, in particular the total number of the interactions in the system, Q , at a given moment.

This information is enough to calculate the numbers of bound elements, $Z^{(i)}$ and Z at any moment.

C. Information a priori about interaction-forming processes

1. Are the interaction-forming processes random or do any correlations exist between elements involved in interactions (as introduced e.g. by external orienting fields—mechanical, electrical, magnetical, gravitational).

This is qualitative information we need.

2. The distributions $(\mathcal{F}_c^{(i)})_d$, ($c = 1, \dots, C$), of bound elements of the i -th type ($i = 1, \dots, I$) between polyelements of the d -th fraction ($d = 1, \dots, D$) as functions of numbers Q and $Q^{(s)m_s}$ (and through them of time) as well as of X_d and \mathcal{X}_d ; these distributions ought to take into account the information about existing correlations between elements which have formed interactions.

Knowledge of the detailed kinetics is, generally, not necessary.

The elements involved in interactions (bound) are now subdivided into categories and classes according to the Basic Principle of the DAPOST (cf. Part I). Then one makes

“Gedankenexperiment”

(german-“experiment in mind”)—one “switches off” the interactions, keeping in mind which elements have formed interactions and to which category and class each of them has been classified. In this way the primary system (i.e. one without interactions) is reproduced, but now the elements belonging to the different categories and classes may be distinguished (they are different a posteriori; from this the name DAPOST originates). In such a way a similitude relation and an equivalence relation on the set of bound elements is established—the elements classified among a given category and class are equivalent and therefore indistinguishable in the context of forming interactions. “Gedankenexperiment” may be formulated and mathematically justified by applying certain transformations to the (hyper)graph [7] representing SDI under consideration [11], [21]. The numbers of elements classified among any class may be found, taking an advantage of the information a priori about the system under consideration.

In such a way the *a priori* information may be complemented with the

D. Information *a posteriori*

1. The numbers $(W_r^{(i)m_s})_d$ of elements $E_r^{(i)m_s}$ of each type, category and class in different fractions ($d = 1, \dots, D$).

2. The numbers $(N^0)_d$ ($d = 1, \dots, D$) of non-bound polyelements (not involved into any interaction).

These characteristics are usually expressed as some functionals of $\mathcal{F}_c^{(i)}$ (cf. C.2.), \mathcal{W} , $\mathcal{W}^{(i)}$ and \mathcal{Y} (cf. A.2.) and as functions of numbers Q and $Q^{(s)m_s}$ (and through them as functions of time (cf. B.2.)) as well as X_d and \mathcal{X}_d (cf. A.).

Usually it is much more convenient to use not just the numbers $(W_r^{(i)m_s})_d$ or $W_r^{(i)m_s}$ of elements $E_r^{(i)m_s}$ and the numbers $(N^0)_d$ of non-bound polyelements, but suitable contributions, e.g. such quantities like:

– the contribution of bound elements of the i -th type classified *a posteriori* into the r -th class of the m_s -th category, referred to the total number of bound elements of the i -th type belonging to the d -th fraction

$$(w_r^{(i)m_s})_d = (W_r^{(i)m_s})_d / (Z^{(i)})_d \quad (1)$$

– the same quantity but for the whole system

$$w_r^{(i)m_s} = W_r^{(i)m_s} / Z^{(i)} \quad (2)$$

– the contribution of the non-bound polyelements, referred to the total number of polyelements belonging to the d -th fraction

$$(y^0)_d = (N^0)_d / (N)_d \quad (3)$$

– the same quantity but for the whole system

$$y^0 = N^0 / N \quad (4)$$

These quantities, if appropriately normalized, will then be taken as probabilities of finding in the d -th fraction or in the whole system, respectively, an element classified *a posteriori* into the given category and class (1), (2) and of finding a non-bound polyelement (3), (4).

It is also convenient to take as *parameters* not just the numbers Q and $Q^{(s)m_s}$, but such quantities like:

– the mean numbers of interactions per polyelement

$$q = Q / N \quad (5)$$

– the contribution of each category of interactions referred to the total number of interactions in the whole system (then taken as the probability p_{m_s} that an interaction belongs to the m_s -th category; cf. the comment concerning subdivision of interactions into categories)

$$q^{(s)m_s} = Q^{(s)m_s} / Q \quad (6)$$

– the contribution of bound elements of the i -th type referred to the total number of elements of this type in the whole system

$$a^{(i)} = Z^{(i)} / W^{(i)} \quad (7)$$

or some analogous quantities.

The parameters are always taken for a given instant, t , as they generally change with time. Other quantities depend on time through the parameters.

An advantage of DAPOST application is that by adding to the general quantitative information (A.1. and A.2., known from the preparation of the system, as well as B.2. and C.2., which may be found e.g. from simple experiments) the quantitative information about interactions and interaction-forming processes (B.1. and C.1.), one may easily obtain much more detailed quantitative information a posteriori (D.1. and D.2.), i.e. one may calculate contributions $(w_r^{(i)m_s})_d$, $w_r^{(i)m_s}$, $(y^0)_d$, y^0 using probabilistic methods.

Having $w_r^{(i)m_s}$ (as functions of q and $q^{(s)m_s}$) and qualitative informations about interactions (B.1.), one may calculate the contributions of different subclasses of interactions referred to the total number of interactions in the whole system

$$q_{k,v}^{(s)m_s} = Q_{k,v}^{(s)m_s} / Q \quad (8)$$

which, if appropriately normalized, will be taken as probabilities of finding in the system an interaction of the given type, category, class and subclass, and from which other structural and physical characteristics of the system may be subsequently calculated.

Another important advantage of DAPOST application is that when $w_r^{(i)m_s}$ are calculated, the further probabilistic calculations may be done on a model system (further called simply the *model*)—on the quotient set consisting of classes of real elements, further called the *components*, $\mathcal{C}_r^{(i)m_s}$, which when combined together, form different *constituents* of the model system, $C_k^{(s)m_s}$, corresponding to subclasses of interactions in the real system. E.g. the probability $q_{k,v}^{(s)m_s}$ [cf. eq. (8)] of finding in the system under consideration an interaction of a given type, category, class and subclass, $C_{k,v}^{(s)m_s}$, is equal to the probability of finding in the model the appropriate constituent, $C_{k,v}^{(s)m_s}$:

$$q_{k,v}^{(s)m_s} = P(C_{k,v}^{(s)m_s}) = P(C_k^{(s)m_s}). \quad (9)$$

To calculate $P(C_{k,v}^{(s)m_s})$ one applies *Scheme OMEGA* [8], [22]. The computed model characteristics $q_{k,v}^{(s)m_s}$, together with a posteriori information (D.2.) about the contributions of non-bound polyelements in different fractions, are directly “translated” into the specification of the *structure* of the real SDI under consideration

$$\mathcal{S} = S \{ \{ q_{k,v}^{(s)m_s} \}, \{ (y^0)_d \} \} \quad (10)$$

as a function of the parameters $q^{(s)m_s}$. The structure of the system, especially its connectivity in the topological sense, is thereby given in terms of contributions of different categories and classes of interactions as well as of the contributions of non-bound polyelements of different fractions.

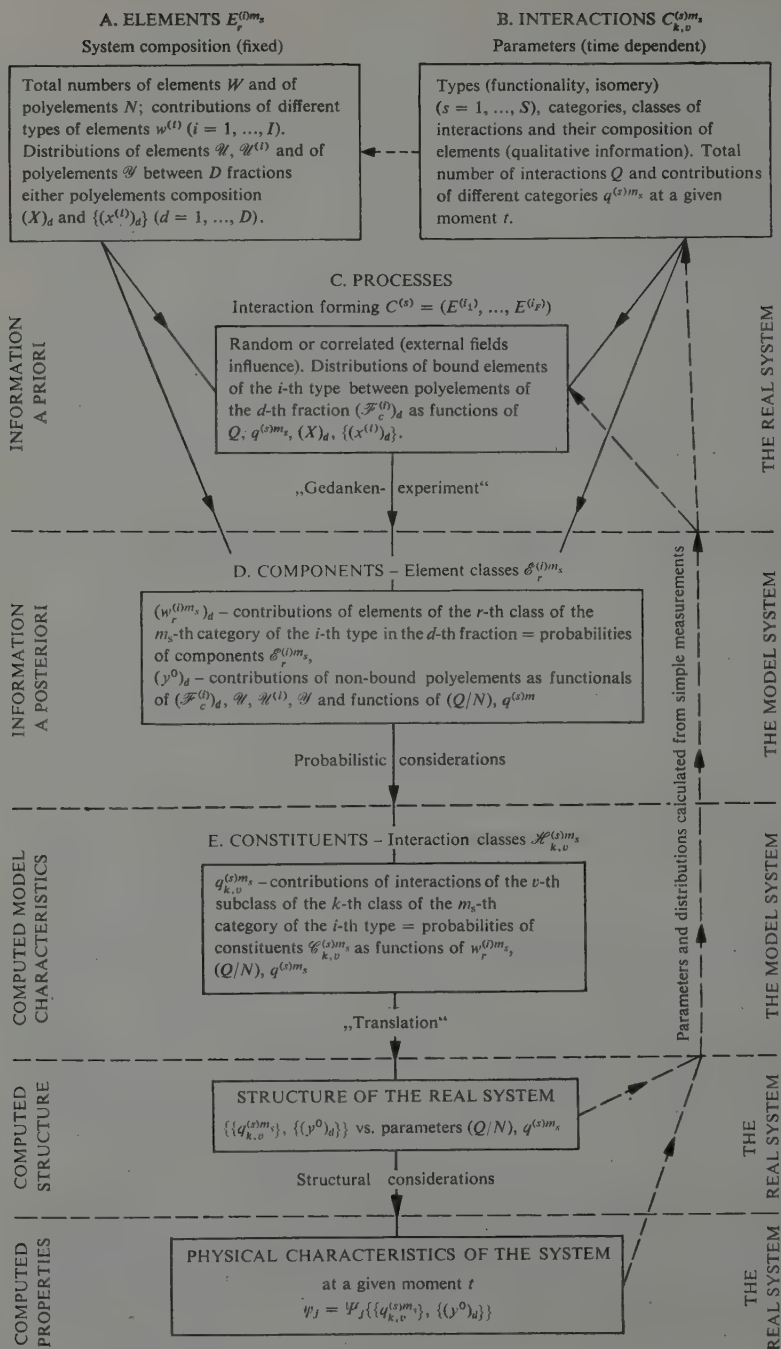


Fig. 1. DAPOST Calculation Scheme. Explanation in the text. ($\mathcal{H} = C$)

The *physical characteristics*, ψ_j , of the system at a given moment are assumed to depend on the actual structure of the system at the same moment [4] and so they are defined as certain functionals of the actual structure

$$\psi_j = \Psi_j\{\mathcal{G}\} \quad (11)$$

An appropriate functional Ψ_j is to be constructed separately for each physical property of interest through structural considerations. Examples are given in Refs. [4] and [8].

Measurements of some structural or physical characteristics of the system may be necessary for calculating the parameters of the system, $q^{(s)m}$, which are subsequently used to calculate other physical characteristics, often too complicated for direct measurement. But the very understanding of the structure-property relationships may be itself of great importance for many theoretical and practical applications.

The DAPOST Calculation Scheme is shown in Fig. 1.

2. Representation of Systems with Discrete Interaction by (Hyper)graphs

When applying DAPOST to any system one ought to specify elements (objects) and interactions (relationships) between them. So, a system under consideration may be made isomorphic with some abstract graph, $G(V, E)$ [7], by the relations

$$\{\text{elements}\} \leftrightarrow \{\text{vertices}, V\} \quad (12a)$$

$$\{\text{interactions}\} \leftrightarrow \{\text{edges}, E\} \quad (12b)$$

or by the relations

$$\{\text{elements}\} \leftrightarrow \{\text{edges}, E\} \quad (13a)$$

$$\{\text{interactions}\} \leftrightarrow \{\text{vertices}, V\} \quad (13b)$$

In the case of (12) the graph will be called a *direct representation* (*d-representation*), in the case of (13) an *inverse representation* (*i-representation*) of the system.

Moreover graph $G(V, E)$ may be edge- and/or vertex-weighted [7]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{physical properties} \\ \text{of the given system} \end{array} \right\} \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{weights of edges, } w(e), \\ \text{and/or of vertices, } w(v) \end{array} \right\} \quad (14)$$

In this way essential physical properties of the system may be adequately expressed in a graph representation.

Very often the system under consideration is so big, and the numbers of vertices and edges in the corresponding graph are so large, that it is impossible to describe in detail the topological structure of $G(V, E)$. In such a case one may fix attention on the statistical properties of G and describe it, and so the system represented by G , in terms of probability (frequency) distributions or of expected values of some parameters. Probabilities $\kappa_k^m (k = 1, \dots, K; m = 1, \dots, M)$ which characterize these properties of G essential for analysis of the system may be themselves functions of some parameters, $\xi_i (i = 1, \dots, I)$, of the system. The set \mathcal{E} , where

$$\mathcal{E}(G) = \{\kappa_k^m(\xi_i)\} \quad (15)$$

will be called a *probabilistic representation* of G , respectively *pd-representation* (G specified by relations (12)) or *pi-representation* (G specified by relations (13)).

The main theoretical problem consists in writing down explicitly the probabilistic representation, Ξ , i.e. in representing probabilities κ_k^m as functions of measurable characteristics ξ_i for a given system under consideration. ξ_i may be themselves functions of time and/or of place and through them κ_k^m (and so all properties ψ_i) become functions of time and/or of place.

In particular one may take as a probabilistic representation one obtained using DAPOST i.e.

$$\Xi = S \quad (16)$$

where S is defined by (10).

Neither the d - nor i -representation describe fully SDI, but some properties, e.g. distances between elements or forces acting between them may be encoded by using appropriate weights (14). However, for some applications only topological properties are important, and then representation of the system by a graph combined with probabilistic specification of its structure obtained using DAPOST [eq. (16)] is a very useful tool for system analysis.

Calculations of physical characteristics may be often considerably simplified if one is able to find an appropriate equivalent graph, $G^e(V^e, E^e)$; G^e ought to be considerably simpler than G and at the same time the properties of G^e , corresponding to the characteristics of interests of the real system represented by both graphs, ought to be identical with those of G . Having defined G^e one may specify an *equivalent probabilistic representation* of the system under consideration.

$$\Xi^e = \Xi(G^e) = \{\kappa_k^{me}(\xi_i)\} \quad (17)$$

[cf. (15)]. In particular one may take as Ξ^e the corresponding *equivalent structure* specification, S^e , calculated using DAPOST, i.e.

$$\Xi^e = S^e \quad (18)$$

[cf. eq. (16)]. In such a way corresponding physical properties of the system when calculated as functionals on S^e are identical with those calculated as functionals on S [cf. eq. (11)] but the calculations are often much simpler.

When DAPOST is used for calculation of S^e one may find that *equivalent components* and *equivalent constituents* are identical with some components and constituents of the model system used for calculation of S .

3. An example of DAPOST applications crosslinked polymer systems

DaPOST is applicable to any System with Discrete Interaction. However, because of the lack of space we decided to illustrate here DAPOST applications to the systems, theory of which we have recently considered [4], namely crosslinked polymer systems; other applications will follow in our next papers. In reality, Probabilistic Theory of Crosslinked Polymer Systems (PTCS) and our calculation of the critical sol-gel transition point, of the gel fraction etc. in crosslinked macromolecular systems is nothing

but a special case of DAPOST application [8]. So, we illustrate DAPOST by showing how it is applicable to the system considered on our previous paper [4].

The active elements in the system under consideration (cf. Ref. 4) are just reactive chemical groups which are linked together (including also some non-reactive neutral groups) into polyelements i.e. into linear or branched (macro)molecules. The (cross-) interactions are just linkages between reactive groups which are not the nearest neighbours of one another in a single (macro)molecule. If there are two types of active elements, say *A* and *B* (cf. Fig. 2), such that only linkages of *A* with *B* but neither of *A* with *A* nor of *B* with *B* are possible, then junctions in the system under consideration are identical with interactions of type $C^{(1)}$ from Fig. 1, Part I. In Table 1 the isomorphism of general notions used in formulation of DAPOST and the structure of real macromolecular system is given.

The *d*-representation [eqs. (12)] has been extensively used for modelling polymeric systems using random graphs (cf. KENNEDY [9] and references there in). However, for calculations of the critical sol-gel transition point the *pi*-representation [cf. eqs. (13) and (15)] has appeared to be especially useful [10]. Also using the hypergraphs instead of normal graphs makes the theory much more elegant [11], [22].

A purely topological property, namely the connectivity of the supramolecular network and aggregates is mostly important for those calculations [1-4]. The system is represented by a (hyper)graph: macromolecular chains bearing reactive groups (ele-

Table 1. Isomorphism between general notions used in the formulation of DAPOST and the structures of a real (macro)molecular system

DAPOST	(Macro)molecular system
active element	<i>reactive</i> group
neutral element	non-reactive group
bound element	<i>reacted</i> group
non-bound element	reactive but non-reacted group
polyelement	primary (preexisting) (macro)molecule
non-bound polyelement	(macro)molecule not involved in any crosslink
polyelement composition	structure of a (macro)molecule i.e. its composition of monomers or of atomic groups
fractions of polyelements	kinds of (macro)molecules i.e. (macro)molecules bearing groups of type A or B, respectively (and/or of different composition and/or of different molecular weights in polydisperse case)
internal interaction	chemical bond between nearest neighbour groups (monomers or single atoms) in one (macro)molecule
(cross-)interaction	junction (crosslink) between different (macro)molecules or distant fragments of one (macro)molecule
interaction of the m_s -th category and the k -th class	crosslink $J_k^{m_s}$ forming a molecular tree ($m_s \equiv t$) or closing a cycle ($m_s \equiv c$), having k free chain ends

ments) are represented by (hyper)edges whereas junctions (interactions)—by vertices. Connectivity is a very important (hyper)graph characteristics [7, 11]. In real polymer systems connectivity depends on defects in supramolecular structure, mainly on the presence of free chain ends and of closed cycles. A *free chain* (*free chain end*) is a fragment of a macromolecule between a junction and one end of the macromolecule, if this fragment has no reacted group (is not involved into any other junction), no matter how many reactive groups it still contains. Every macromolecule engaged in at least one junction has two free ends. A *closed cycle* is a molecular tract linking the junction with itself through chains and other junctions.

It is necessary to underline once again that the linkages between reactive groups (and neutral groups, if any) linking them into linear macromolecular chains, i.e. internal interactions are *not* junctions in the above sense. Only *crosslinks*, i.e. cross-interactions (interactions, between different macromolecules or between different fragments of the same macromolecule but separated from one another in the macromolecule backbone) are considered here as junctions. In Fig. 2, system representation by hypergraph is illustrated.

In terms of definitions introduced (Chapter I) we have the following a priori information about the system under consideration:

A. Two types of elements—reactive groups of types *A* and *B*. They are distributed between polyelements i.e. (macro)molecules in such a way that there are N_A molecules bearing X^A groups of the *A* type each, and N_B molecules bearing X^B groups of the *B* type each. The type index [superscript (i)] will be replaced by *I*, equals *A* or *B* respectively;



Fig. 2. Crosslinked macromolecular system as an example of DAPOST application

The system consists of two kinds of linear macromolecules—one bearing reactive groups only of type *A*, other only of type *B*. When G^A reacts with G^B a junction *J* (crosslink) is formed. Reactions of an *A* group with another *A* as well as of a *B* group with another *B* are excluded. So, only one interaction type is possible in the system, namely one identical with the interaction $C^{(1)}$ shown in Fig. 1c Part I.

The crosslinks may be subdivided into different categories and classes according to the a priori information about the system. As the criterion of classification one takes the number of free chain ends (pendant or dangling chains) emanating from the given crosslink. As the criterion of categorization one takes molecular tree formation and cycle closing—each crosslink is assumed to close a cycle with some probability β , and to form a molecular tree with probability $(1 - \beta)$; in a tree-like equivalent system only one crosslink category exist (cf. Fig. 3). Then the information a posteriori may be found and further probabilistic consideration may be done on the model system.

The system shown here just for illustration of basic notions of the theory consists of two macromolecules of kind *A* and of two macromolecules of kind *B* ($N_A = N_B = 2$); it has four crosslinks ($\tilde{J} = 4$); it has one closed cycle (so, $\tilde{J}^c = 1$). The system may be characterized by two parameters: mean crosslinking density index, $l = 2$, and probability of a cycle closing, $\beta = 1/4 = 0.25$ [cf. eq. (20)]. Of course the results of our probabilistic considerations may not be applied to such a small system

the same index, $I = A, B$, will be used to distinguish different fractions (molecules of kinds A and B , i.e. bearing groups of type A or B , respectively) instead of subscript d used in Chapter 1. The total number of (macro)molecules is equal N , each bearing X reactive groups in average.

B.1.i. One type of interactions—junctions (crosslinks), each consisting of one group A and one group B linked together (Fig. 2). The total number of crosslinks in the system will be denoted by \bar{J} (analog of Q in Chapter 1).

ii. Subdivision of interactions into two categories [4]: t —tree forming, and c —cycle closing; the numbers of crosslinks of category t and c will be denoted by \bar{J}^t and \bar{J}^c , respectively (analog of $Q^{(s)m_s}$ in Chapter 1). It is obvious that this important criterion of cycle closing is a fuzzy one—each crosslink close a cycle (i.e. belongs to category c) with probability β and form a molecular tree (i.e. belongs to category t) with probability $(1 - \beta)$ [cf. eq. (20) below].

iii. to the k -th class of interactions one classifies crosslinks having k free chain ends ($k = 0, 1, 2, 3, 4$) of primary macromolecules (i.e. chains not leading to any other crosslink); their numbers will be denoted, by \bar{J}'_k ($k = 0, 1, 2, 3, 4$) and \bar{J}''_k ($k = 0, 1, 2$), respectively (crosslinks closing cycles having more than 2 free chain ends are impossible [1]); these are analogs of $Q^{(s)m_s}_{k,v}$ in Chapter 1. The criterion of classification is sharp since a crosslink J'_k or J''_k has exactly k free chains ends.

B.2. As parameters one takes crosslinking density indices (numbers of reacted groups per one primary macromolecules), I^A and I^B , or extents of reactions (fractions of reacted groups as related to the total number of reactive groups of given type), α^A and α^B , respectively (analog of $q^{(s)m_s}$ in Chapter 1); these parameters are, in general, time dependent and may be expressed through the mean crosslinking density index, l , or through mean extent of reactions, α , (analog of q from Chapter 1)

$$l = 2\bar{J}/N = X\alpha. \quad (19)$$

As an additional parameter one takes the contribution of junctions forming cycles, β , defined as

$$\beta = \bar{J}^c/\bar{J} \quad (20)$$

(analog of $q^{(s)m_s}$ from Chapter 1).

This parameter, introduced by us in Ref. [1], is analogical to the cycle rank of the network, ζ , used by FLORY-ERMAN [2] and QUESSEL-MARK [13] and to the "number of ring closures", C , used by FALK and THOMAS [14]. We have shown, however, that parameter β may be generally expressed as a function of the crosslinking density index, l , from so called Principle of Macroscopic Uniformity (PMU) [1, 4].

C. One assumes that the interaction forming (crosslinking) process



is a random one. This is expressed in mathematical terms by saying that the distribution functions of reacted groups between primary macromolecules (of bound elements

between polyelements, $(f_c^{(i)})_d$ have either Poissonian form

$$f_q^I = (I^I)^q e^{-I^I} / (q!) \quad (22)$$

or binomial form

$$f_q^I = \binom{X^I}{q} (\alpha^I)^q (1 - \alpha^I)^{(X^I - q)} \quad (23)$$

where

$$I^I = X^I \alpha^I \quad (I = A, B) \quad (24)$$

For further calculations only f_0^I and f_1^I ($I = A, B$) are necessary (cf. Table I in Ref. [4]); I^A and I^B are related to the mean crosslinking density index, l , by equations

$$\bar{J} = \frac{\bar{G}}{2} = \frac{1}{2} Nl = \frac{1}{2} (N_A + N_B) l = N_A I^A = N_B I^B = \bar{G}^I \quad (25)$$

where \bar{G} denotes the total number of reacted groups, \bar{G}^I the number of reacted groups of the type I ($I \equiv A, B$) in the system. From (25) one obtains:

$$I^A = l(1 + \delta)/2, \quad (26)$$

$$I^B = l(1 + (1/\delta))/2 \quad (27)$$

where the parameter δ , given by

$$\delta = N_B/N_A \quad (28)$$

is a parameter which in our case replaces the function of distribution of polyelements between phases, \mathcal{U} . Parameter δ depends in this case only on the composition of the primary system, whereas I^I may change with time.

It is also important to note that the distribution functions of reacted groups between primary macromolecules still depend only on I^I or α^I and not on β ; β comes into consideration through normalisation conditions when a posteriori information is considered.

According with the information a priori about interactions (B.1) reacted groups are now subdivided into two categories, t and c , and each category is further subdivided into classes. A reacted group is categorized to t - or c -category if it is a part of crosslink categorized to t - or c -category, respectively. So, each crosslink of a given category is composed of two groups belonging to the same category according to eq. (2) Part I. A reacted group is classified to the r -th element class if it contributes to the crosslink in which it is involved exactly r free chain ends of the primary macromolecule it belongs to. According with the information a priori B.1.ii. one has $r = 0, 1, 2$ for t -category and $r = 0, 1$ for c -category (i.e. no group may contribute two free chain ends to a crosslink of c -category). Non-reacted groups are present as well.

Now one makes "Gedankenexperiment"—one "cuts off" all crosslinks and „separates" primary macromolecules while keeping in mind which groups have reacted and to which category and class each of them has been classified (cf. Fig. 2). Knowing distribution functions of reacted groups between primary macromolecules, f_q^A and f_q^B

(which depends only on 1) and the parameter β (information a priori B.2. and C.) and assuming that the contribution of groups categorized to c -category is equal β for the groups classified to classes with $r = 0$ and $r = 1$ whereas is equal 0 for those with $r = 2$ (Ref. 1), one may calculate the numbers of reacted groups belonging to the category t or c and classified to each of the r classes ($r = 0, 1, 2$), respectively. In such a way one obtains information a posteriori about the system (cf. [1] and Table 1 in [3]), namely:

D. The contributions, p_r^{Am} and p_r^{Bm} , of different components, i.e. in the case under consideration of different categories ($m_s \equiv t, c$) and classes ($r = 0, 1, 2$) of reacted groups (analogs of $(w_r^{(t)m_s})_d$ from Chapter 1 and contributions $(I - z_A)$ and $(I - z_B)$ of non-bound polyelements (analogs of $(y^0)_d$ from Chapter 1), where z_A and z_B denote the fractions of macromolecules bearing at least one crosslink each.

Now characteristics of the model system may be easily computed, namely:

E. The sample space, Ω [8], [22], is constructed taking into account that a crosslink (constituent) of category m_s consists of groups (elements) which belong to the same category m_s . Then using Scheme OMEGA ([8], [22]) and having $p_r^{Am_s}$ and $p_r^{Bm_s}$ one calculates contributions of constituents i.e. in the case under consideration of different categories and classes of crosslinks (cf. Fig. 2), n_k^m ($m_s \equiv m = t, c$; $k = 0, 1, 2, 3, 4$):

$$n_k^m = \bar{J}^m / \bar{J} \quad (29)$$

[analogue of $q_{k,v}^{(s)m_s}$ from Chapter 1, eq. (8)]. Normalization conditions are

$$\sum_{r=0}^2 (p_r^{It} + p_r^{Ic}) = \sum_{r=0}^2 p_r^I = 1 \quad (I = A, B), \quad (30)$$

$$\sum_{k=0}^4 (n_k^t + n_k^c) = \sum_{k=0}^4 n_k = 1. \quad (31)$$

Additional normalization conditions, analogues of eq. (24), are:

$$\sum_{k=0}^4 n_k^c = \beta \quad (32)$$

$$\sum_{k=0}^4 n_k^t = (1 - \beta) \quad (33)$$

Formulae used to calculate n_k^m from $p_r^{Im_s}$ are (cf. [8], [22]) given in Fig. 3 under each category and class of crosslinks.

Contributions n_k^m together with contributions z_A and z_B constitute probabilistic systems representation, $S = \{\{n_k^m\}, \{z_A, z_B\}\}$ [cf. (10)]. Physical characteristics of the real crosslinked system with closed cycles are expressed as certain functionals on S [cf. eq. (11)] but their calculation may be often considerably simplified if an appropriate equivalent probabilistic representation is found.

In other words, one replaces the (hyper)graph G representing the system by an equivalent (hyper)graph, G^e , such that some physical properties are identical when cal-

TREE-LIKE OR EQUIVALENT

One category

Classes

$k =$



J_c
 $\{g_0^A, g_0^B\}$

$$n_0 = C \cdot p_0^A p_0^B$$



J_1
 $\{g_0^A, g_1^B\} \cup \{g_1^A, g_0^B\}$

$$n_1 = C \cdot (p_0^A p_1^B + p_1^A p_0^B)$$



J_{21}
 $\{g_1^A, g_1^B\}$

$$n_{21} = C \cdot p_1^A p_1^B$$



J_{22}
 $\{g_0^A, g_1^B\} \cup \{g_1^A, g_0^B\}$

Subclasses ($v=1,2$)

$$n_{22} = C \cdot (p_0^A p_1^B + p_1^A p_0^B)$$



J_3
 $\{g_1^A, g_2^B\} \cup \{g_2^A, g_1^B\}$

$$n_3 = C \cdot (p_1^A p_2^B + p_2^A p_1^B)$$



J_4
 $\{g_2^A, g_2^B\}$

$$n_4 = C \cdot p_2^A p_2^B$$

a.

Fig. 3



– the crosslink under consideration;



– another crosslink;



– chain leading to a next crosslink;



free chain end of a primary macromolecule;



– close cycle. i. e. a linkage of two crosslinks through other molecular tracks, beside the track including the crosslinks under consideration.

WITH CLOSED CYCLES

Two categories ($m=c,t$)

c



J_5^c
 $\{g_0^{Ac}, g_0^{Bc}\}$

$$n_5^c = C^c \cdot p_0^{Ac} p_0^{Bc}$$



J_5^t
 $\{g_0^{Ac}, g_1^{Bc}\} \cup \{g_1^{Ac}, g_0^{Bc}\}$

$$n_5^t = C^c \cdot (p_0^{Ac} p_1^{Bc} + p_1^{Ac} p_0^{Bc})$$

t



J_6^t
 $\{g_0^{At}, g_0^{Bt}\}$

$$n_6^t = C^t \cdot p_0^{At} p_0^{Bt}$$



J_6^c
 $\{g_0^{At}, g_1^{Bt}\} \cup \{g_1^{At}, g_0^{Bt}\}$

$$n_6^c = C^t \cdot (p_0^{At} p_1^{Bt} + p_1^{At} p_0^{Bt})$$



J_5^t
 $\{g_1^{Ac}, g_1^{Bc}\}$

$$n_5^c = C^c \cdot p_1^{Ac} p_1^{Bc}$$



J_{21}^t
 $\{g_1^{At}, g_1^{Bt}\}$

$$n_{21}^c = C^t \cdot p_1^{At} p_1^{Bt}$$



J_{22}^t
 $\{g_0^{At}, g_1^{Bt}\} \cup \{g_1^{At}, g_0^{Bt}\}$

$$n_{22}^c = C^t \cdot (p_0^{At} p_1^{Bt} + p_1^{At} p_0^{Bt})$$

Subclasses ($v=1,2$)

$$n_{22}^c = C^t \cdot (p_0^{At} p_1^{Bt} + p_1^{At} p_0^{Bt})$$



J_3^t
 $\{g_1^{At}, g_2^{Bt}\} \cup \{g_2^{At}, g_1^{Bt}\}$

$$n_3^c = C^t \cdot (p_1^{At} p_2^{Bt} + p_2^{At} p_1^{Bt})$$



J_4^t
 $\{g_2^{At}, g_2^{Bt}\}$

$$n_4^c = C^t \cdot p_2^{At} p_2^{Bt}$$

b.

Fig. 3. Different categories, classes and subclasses of interactions (crosslinks) in the system under consideration

There are two types of active elements (reactive groups) and one type of junctions.

In a tree-like system (a) there is one category of crosslinks.

In a system with closed cycles (b) crosslinks are subdivided into two categories—*t*-crosslinks, forming molecular trees, and *c*-crosslinks, closing cycles.

In the equivalent system used to calculate the gel fraction (a) there is only one category of crosslinks, namely *e*-crosslinks which are identical with *t*-crosslinks for the system with closed cycles, and hence with crosslinks in a tree-like system. However, their distribution between classes and subclasses differs from that for *t*-crosslinks in the real system with the same parameters.

The classes of crosslinks are singled out in such a way that the *k*-th class consists of crosslinks having *k* free chain ends. The class J'_2 is further subdivided into two subclasses which have different contributions to the macroscopic properties of the system. Other classes in the system under consideration must not be subdivided into subclasses. The classes *k* = 3, 4 of crosslinks of category *c* are empty and so the class *r* = 2 of reacted groups of category *c* is also empty.

In the braces under the diagram representing given (sub)class of crosslinks its composition of different classes of groups (i.e. the composition of the constituent from component, cf. Fig. 1) and its contribution, $n_m^{k,c}(m = c, t)$, are given

culated either as functionals on $\Xi^e = \Xi(G^e)$ or as functionals on (*G*), while the former calculations are simpler [4, 11, 21, 22].

For calculations of the critical sol-gel transition point and of the gel fraction an appropriate G^e will be a (hyper)graph having exactly the same number of connected components as *G* but only one category of vertices, denoted by *e* (cf. Fig. 2b in Ref. [4]). The total number of *e*-vertices (and so of all vertices) in G^e is equal to the total number of *t*-vertices in *G*, but their distributions between distinct classes are different; G^e has no vertices analogous to those of *c*-category in *G*, i.e. it has no closed cycles. So, in this case an equivalent system is one having exactly the same state of aggregation, but composed of tree-like aggregates and the tree-like network. The corresponding equivalent probabilistic representation

$$S(G^e) = \{n_k^e(l, \beta), z_l^e(l, \beta)\} \quad (34)$$

may be easily calculated using DAPOST. The superscript *e* will be subsequently used to indicate any characteristics concerning the equivalent system.

Starting with the same a priori information as for the system with closed cycles one changes the "Gedankenexperiment"—one "cuts off" all crosslinks while keeping in mind only the reacted groups which have been classified to *t*-category. Now they are classified to the category *e* and in the same time the distribution between different classes is changed and must be evaluated on the base of the information a posteriori. The total number of reacted group of type *I* in the equivalent system is equal [cf. eq. (25)]

$$\tilde{G}^{Ie} = \tilde{G}^{I^e} = \tilde{J}^e = \tilde{J}^I = N_I^{I^e} = N_I^I(1 - \beta) \quad (I = A, B) \quad (35)$$

One finds that in the equivalent system there are $(N_q)_{Ie}$ macromolecules each bearing exactly *q* equivalent reacted groups (*q* = 0, 1, ...) of the *I* type. One defines equivalent distribution functions of reacted groups between primary macromolecules, f_q^{Ie} . Knowing f_q^{Ie} one may calculate the numbers of equivalent reacted groups classified among any

of r classes. In such a way one obtains the information a posteriori about the equivalent system, namely:

D. The contributions p_r^{Ae} and p_r^{Be} of different classes ($r = 0, 1, 2$) of reacted groups as well as the contributions z_A^e and z_B^e of macromolecules bearing at least one equivalent crosslink [cf. eqs. (14)–(16) and (23) in Ref. [4]].

Now characteristics of the equivalent model system may be easily found, namely:

E. Having p_r^{Ae} and p_r^{Be} and using Scheme OMEGA [8, 22] one calculates contributions of different classes of equivalent crosslinks, denoted here by n_k^e ($k = 0, 1, 2, 3, 4$) (cf. Fig. 3a; cf. eqs. (17)–(22) in Ref. [4]).

Contributions n_k^e together with contributions z_A^e and z_B^e constitute the specification of equivalent system structure, i.e. an equivalent probabilistic representation of the real system under consideration [4], $S^e = \{\{n_k^e\}, \{z_A^e, z_B^e\}\}$ [cf. (18)]. Such physical characteristics of the real crosslinked system as the critical sol-gel transition point and the sol fraction may now be expressed as functionals on S^e ; examples of such calculations are given in Refs. [3, 6, 11].

It is important to note that (hyper)graph G^e is a representation of the model equivalent system and not a direct representation of the real system under consideration.

If not all preexisting (macro)molecules (polyelements) have the same composition then the distribution functions of reactive groups, \mathcal{U} , and of macromolecules, \mathcal{V} have to be known (information a priori A.2.). In the case under consideration \mathcal{V} is equivalent to the number-molecular-weight distribution of primary macromolecules and \mathcal{U} to the weight-molecular-weight distribution (in Ref. [1] denoted respectively as Φ_m and W_m). Then the functions of distribution of reacted groups (bound elements), $(\mathcal{F}^c)_d = f_q^I$ [eqs. (22)–(23)], ought to be averaged with the distribution function $\mathcal{V} = \Phi_m$. Another way of taking into account polydispersity of primary (macro)molecules is to average the contributions $w_r^{(i)m_s}$ of the groups (elements), $E_r^{(i)m_s}$, calculated for one fraction of molecular weight (denoted in Ref. [1] as τ_{rm}), with the distribution function $\mathcal{U} = W_m$ before calculating $q_{k,v}^{(s)m_s} \equiv n_{k,v}^m$.

4. Concluding remarks

DAPOST is a general calculation scheme which may be applied to very different systems. By applying DAPOST one may characterize in some detail the system structure when having only general information about system composition and about interactions between system elements. Thanks to DAPOST, measurement of some simple physical characteristics of the whole system, or even of a part of it, may be enough to calculate important system parameters from which the structure of the system at a given moment may be calculated. Then the properties of the system, including its parts on which measurements are much more complicated or impossible, are calculated as certain functions depending only on actual structure.

We have dealt mainly with applications of DAPOST to crosslinked macromolecular system. The calculations presented here and in Refs. [1–4, 6, 8] are, in reality, special

cases of the general DAPOST Calculation Scheme as formulated in the present work. It was shown that our predictions of the critical sol-gel transition point for different systems are in better agreement with experimental results than ones obtained in other theories [3]. It was also shown that the structure and so also the physical properties of a system with discrete interactions may strongly depend on the polyelement composition, X_d , or on distribution functions of elements and polyelements, \mathcal{U} and \mathcal{V} . In the case of a crosslinked polymer system it means that the properties depend strongly on the distribution of crosslink-forming groups between preexisting (macro)molecules [8]; this may provide a basis for the regulation of system properties by changing the degree of polymerization of its macromolecular components [6, 8]. Such regulatory mechanisms are probably utilized by living cells to regulate properties of cytoplasm.

Our theory may be also applied to superpolymers [15] and to ceramics and glasses, especially formed by sol-gel processes [16]. In such a case an element is itself a colloidal or a microgel particle; such a particle either acts as a monomer in a multifunctional polycondensation system or is still a part of a wormlike superchain (polyelement) as e.g. in the case of ferrofluids. Under appropriate conditions such particles may interact forming supergels, as is the case e.g. of silica gels. The oscillating sol-gel transition we postulated for polymer gels [2, 3] were observed recently in such silica supergels [16].

The field of possible applications of DAPOST is still much broader. DAPOST is applicable to practically any physicochemical or biophysical system with discrete interactions, as e.g. cluster formation in alloys [17], aggregation and gelation of receptors in cellular membranes [18], breaks in DNA-strands [19, 20], virus and ligand binding to cell surface receptors, antigen-antibody agglutination, cell aggregation, population structure dynamics including selection processes, etc. Studies on the applications of DAPOST to such systems are now in progress.

Acknowledgements

Thanks are due to Professor W. BROSTOW (Drexel University, Philadelphia, PA), the late Professor P. J. FLORY (Stanford University, Stanford, CA) and to Professor J. F. RABEK (Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden) for discussion and comments concerning this paper.

References

- [1] KLONOWSKI, W.: *Rheol. Acta* **18** (1979) 442, 667, 673.
- [2] KLONOWSKI, W.: *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belgique*, presented by I. PRIGOGINE and P. GLANS-DORFF, LXIV (1979) 568.
- [3] KLONOWSKI, W.: *Polymer Bull.* **10** (1983) 567.
- [4] KLONOWSKI, W.: *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 2883.
- [5] KAUFMANN, A.: "Introduction to the Theory of Fuzzy Subsets". Vol. 1, N. Y.: Academic Press 1975.
- [6] KLONOWSKI, W.: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **266** (1985) 927.
- [7] ESSAM, J. W., and M. E. FISHER: *Rev. Mod. Phys.* **42** (1970) 272.
- [8] KLONOWSKI, W.: "Probabilistic Theory of Crosslinked Macromolecular Systems with Applications in Chemical Physics and Biophysics". 1984, University Microfilms International, Books on Demand AU00326, Ann Arbor, MI 48106.

- [9] KENNEDY, J. W.: "The Random-Graph Like State of Matter". In: *Computer Applications in Chemistry*, ed. S. R. HELLER, R. POTENZONE, Amsterdam: Elsevier 1983.
- [10] KLONOWSKI, W.: *Materials Chemistry and Physics*, **14** (1986) 581.
- [11] KLONOWSKI, W.: "Random Hypergraphs and Topological Gelation Criterion for Crosslinked Polymer Systems" in: *Application of Graph Theory in Chemistry and Physics*, eds: J. W. KENNEDY, L. V. QUINTAS, *Discrete Applied Mathematics, Special Issue* **19** (1988) 271.
- [12] FLORY, P. J., and B. ERMAN: *Macromol.* **15** (1982) 800.
- [13] QUESLEL, J. P., and J. E. MARK: *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 3449.
- [14] FALK, M., and R. E. THOMAS: *Can. J. Chem.* **52** (1974) 3285.
- [15] LUBENSKY, T., and P. A. PINCUS: *Physics Today* **37** (1984) 44.
- [16] KAUFMANN, V. R., D. LEVY and D. AVNIR: *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 103.
- [17] CUTLER, M.: *Phil. Mag.* **B47** (1983) 11.
- [18] MACKEN, C. A., and A. S. PERELSON: "Branching Processes Applied to Cell Surface Aggregation Phenomena". *Lecture Notes in Biomathematics* 58, Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo: Springer-Verlag 1985.
- [19] PAPWORTH, D. G.: *Radiat Environ. Biophys.* **21** (1982) 92.
- [20] WEISS, G. M., and J. RICE: *J. Math. Biol.* **14** (1982) 195.
- [21] KLONOWSKI, W.: *Can. J. Phys.* **66** (1988) 1051.
- [22] KLONOWSKI, W.: *Can. J. Phys.* **66** (1988) 1061.

Statistische Untersuchungen zwischen Substituentenkonstanten

XI. Zur Identität der E_S^c -Konstanten von C_nH_{2n+1} -Substituenten nach HANCOCK und analoger E_S^0 -Werte nach PALM mit sterischen E_B -Parametern für die Beeinflussung der alkalischen Esterhydrolyse¹

Von C.-R. KRAMER²

Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle

(Eingegangen am 24. Juni 1987)

Abstract

By a method of HANCOCK E_S^c constants for 96 C_nH_{2n+1} -alkyl groups were calculated from $E_{S,Taft}$ data.

The necessary $E_{S,Taft}$ parameters were calculated from molecular connectivity data χ , inductive σ_w constants and additive steric parameters $\sum k_i$ a previously described model for the inner structure of E_S .

The nature of E_S^c -HANCOCK parameters was especially elucidated by means of a comparison with E_B constants for the influence on the alkaline ester hydrolysis. The E_B constants were yield of two methods; from E_S - and σ^* constants on TAFT and by means of molecular connectivity data χ and the additive steric term $\sum k_i$. Comparison of such calculated steric E_B parameters with calculated E_S^c constants show striking correspondence ($r = 0,9995$). From this was deduced, that the substituent effects, which were indicated by E_S^c and E_B , are identical.

Correlation of E_S^c constants to E_B parameters shows three terms, which are determined by the number of β -hydrogen atoms. It was shown, that with consideration of all this effects, the E_S^c constants also correlated with high significance ($r = 0,99988$) with the E_S^0 constants of PALM.

From results of investigation can be deduced, that the "effects of hyperconjugation" have no physical reality.

Einleitung

In der Literatur [1–8] sind aus phänomenologischer Sicht mehrere „Hyperkonjugationseffekte“ zu unterscheiden.

Bei der Hyperkonjugation handelt es sich um postulierte durch Wasserstoffatome am α -Kohlenstoffatom in Alkylsubstituenten verursachte Effekte. So wird allgemein angenommen [9], daß Wasserstoffatome in 2-Position durch Hyperkonjugation mit der (un- gesättigten) Carbonylgruppe beim Mechanismus der Esterhydrolyse vorrangig das Ausgangsprodukt $RCOOR'$ im Vergleich zum stärker gesättigten tetraedrischen Übergangszustand stabilisieren, was eine Erniedrigung der Hydrolysegeschwindigkeit zur Folge hat. HANCOCK und Mitarb. [1, 2] schlußfolgerten in diesem Zusammenhang, daß die $E_{S,Taft}$ -Werte [10] neben sterischen Effekten noch einen Hyperkonjugationsanteil ent-

¹ E_S^c -Konstanten nach HANCOCK und Mitarb. s. [1, 2], E_S^0 -Parameter nach PALM s. [3].

² Prof. Dr. sc. nat. CLAUDIUS RÜDIGER KRAMER, Sektion Biologie/Chemie der Pädagogischen Hochschule „N. K. Krupskaja“ Halle-Köthen, PSF 763, Halle (Saale), DDR-4002.

halten. Für Fälle, wo keine Hyperkonjugation auftreten kann (z. B. in aliphatischen Aminen) wurde darauf aufbauend eine modifizierte sterische Substituentenkonstante E_S^c [1, 2] vorgeschlagen, aus der der Hyperkonjugationsanteil eliminiert ist. Diese rein sterischen Parameter E_S^c sind über die einfache Beziehung Gl. (1), in der n_2^H die Zahl der Wasserstoffatome in 2-Position angibt, aus $E_{S, \text{Taft}}$ -Werten abschätzbar

$$E_S^c = E_{S, \text{Taft}} + 0,306(n_2^H - 3). \quad (1)$$

Obwohl sich diese Konstante in der Praxis recht gut bewährt hat, [11], ist sie wiederholt kritisiert worden [12, 13]. Andererseits wurden für manche Serien bei Taft-Auftragungen gemäß Gl. (2) Aufspaltungen in parallele Linien entsprechend der Zahl der Wasserstoffatome am α -Kohlenstoffatom der Substituenten oder entsprechend der Zahl der Wasserstoffatome an funktionellen Gruppen beschrieben [4–8]

$$\lg k = \rho^* \sigma^* + \lg k_0. \quad (2)$$

KREEVOY und TAFT [4] vertreten die Ansicht, daß solch ein Fall eintritt, wenn Resonanzwechselwirkungen im Sinne eines Hyperkonjugationseffektes auftreten können. Solche Hyperkonjugationseffekte, die in σ_{Taft}^* [10] nicht enthalten sind, müssen dann zusätzlich entsprechend Gl. (2.1) berücksichtigt werden.

$$\lg k = \rho^* \sum \sigma^* - hn_2^H + \lg k_0. \quad (2.1)$$

Vergleichbare auf die Anzahl der β -Wasserstoffatome zurückgeführte Effekte aber in funktionalen Gruppen werden für die Basizität von Alkylaminen [6], Arylaminen [7] und Alkylphosphinen [8] beschrieben. Für die Amine wird die der Gl. (2.1) analoge Beziehung Gl. (2.2), in der die Effekte der Wasserstoffatome in 2-Position über den Term $-hn_2^H$ berücksichtigt werden, angegeben

$$pK_a = \rho^* \sum \sigma^* - hn_2^H + K. \quad (2.2)$$

Alle diese vorgeschlagenen linearen Freien-Enthalpie-Beziehungen (LFEB) [4–8] sind nur als grobe Anpassungsmodelle (schlechte Korrelationskoeffizienten, große Standardabweichungen) zur Beschreibung der beobachteten Substituenteneffekte anzusehen, wie man leicht durch Überprüfung der vorgeschlagenen LFEB feststellen kann. Die ungünstigen Stichprobenzusammensetzungen der untersuchten Serien [4–8] lassen aus heutiger Sicht keine eindeutigen Beurteilungen der auf „Hyperkonjugationseffekte“ zurückgeführten Einflüsse zu. Auf keinen Fall sind die vorgestellten LFEB, die teilweise in Lehrbücher Eingang fanden [11] als Beweis der physikalischen Realität solcher Hyperkonjugationseffekte anzusehen. Da sterische Konstanten wie E_S^c - oder analoger E_S^0 -Parameter [1–3] für durchzuführende quantitative Struktur-(Re) Aktivitäts-Analysen große Praxisrelevanz haben, ist es wünschenswert, genauere Kenntnisse zur Natur und inneren Strukturiertheit dieser Parameter zu erhalten. In dieser Mitteilung werden die E_S^c - und E_S^0 -Konstanten insbesondere mit E_B -Werten für den Substituenteneinfluß von C_nH_{2n+1} -Gruppen auf die alkalische Hydrolyse der Alkylcarbonsäurealkylester verglichen und aus den Untersuchungsergebnissen Aussagen zur Natur und inneren Strukturiertheit dieser Substituentensätze abgeleitet.

Ergebnisse und Diskussion

Die für die Untersuchungen herangezogenen E_S^c -Konstanten von C_nH_{2n+1} -Alkylgruppen laut Tab. 1 wurden nach der von HANCOCK angegebenen Methode gemäß Gl. (1) [1, 2] aus entsprechenden E_S -Parametern berechnet. Die hierfür notwendigen E_S -Konstanten nach TAFT, die wie gezeigt wurde, induktiv-sterischer Natur sind [14], wurden nach einem in jüngerer Zeit vorgestellten Modell aus den molekularen Konnektivitäten χ [15], den induktiven Parameter σ_ω [16, 17] und einem additiven sterischen Term $\sum k_i$, der sich aus der Anzahl n der angegebenen Strukturfragmente in den entsprechenden Positionen Gln. (3.1.1), (3.1.2), (3.2.1.) und (3.2.2) ergibt, gemäß den Gln. (3.1) bis (3.4) bestimmt

$$E_S = a_i(\chi + \sigma_\omega) + m_i \sum k_i + n_i, \quad (3)$$

$$E_S = -2,5408(\chi + \sigma_\omega) + 0,4994 \sum k_{1,i} + 4,9480, \quad (3.1)$$

$$n_{\text{ges.}}^c \leq 1, \quad (3.1.1)$$

$$\sum k_{1,1} = -1$$

$$n_{\text{ges.}}^c \geq 3, \quad (3.1.2)$$

$$\sum k_{1,2} = n_{2, \text{H, Et, Pr}^i, \text{Bu}^t},$$

$$E_S = -1,8495(\chi + \sigma_\omega) + 0,3064 \sum k_{2,i} + 3,2018, \quad (3.2)$$

$$2 \leq n_{\text{ges.}}^c \leq 3, \quad (3.2.1)$$

$$\sum k_{2,1} = 2n_2^{\text{CH}_2} + 2n_3^{\text{Me}},$$

$$n_{\text{ges.}}^c \geq 5, \quad (3.2.2)$$

$$\sum k_{2,2} = 2n_{2, \text{H, Et, Pr}^i, \text{Bu}^t} + 2[n_2^{\text{CH}_2} + 1,5n_3^{\text{Pr}^i} + 2n_3^{\text{Bu}^t}].$$

Die Gln. (3.1) bis (3.1.2) sind mit Ausnahmen der Ethyl- und n -Propylsubstituenten (Et, Pr^n), die über ein C_2H_4 -Fragment in α - β -Position als besonderes Strukturmerkmal verfügen, für alle C_nH_{2n+1} -Gruppen mit maximalen Kettenlängen von drei Kohlenstoffatomen gültig. Die E_S -Werte von C_nH_{2n+1} -Substituenten $\text{CR}_n\text{Z}_{3-n}$ ($R = \text{H, Me, Et, Pr}^i, \text{Bu}^t$; $Z = \text{CH}_2\text{Pr}^i$; CH_2Bu^t ; $n = 0, 1, 2$), bei denen Pr^i - oder Bu^t -Fragmente in 3-Position über CH_2 -Brücken am α -Kohlenstoffatom gebunden sind, und der bereits charakterisierten Gruppen Et und Pr^n , die alle zusammen eine zweite Strukturuntergruppe bilden, sind nach Gln. (3.2) bis (3.2.2) zu berechnen.

Bei Verlängerung der Kettenlängen über die definierten Bereiche der beiden Substituentenuntergruppen hinaus heben sich die strukturdeterminierten, vom Betrag gleichen Effekte auf die Terme $(\chi + \sigma_\omega)$ und $\sum k_i$ aufgrund ihres entgegengesetzten Einflusses gegenseitig auf, so daß die Kettenverlängerungen zu keiner Änderung der entsprechenden E_S -Werte führen. Die E_S -Daten solcher vergrößerten C_nH_{2n+1} -Gruppen sind über die Gln. (3.3) und (3.4), in denen der Korrekturterm $n_{\text{Zus.}}^{\text{CH}_2}$ (Anzahl zusätzlicher CH_2 -Brückenfragmente) enthalten ist, zugänglich [14].

$$E_S = -2,5408(\chi + \sigma_\omega) + 0,4994 \sum k_1 + 1,2528n_{\text{Zus.}}^{\text{CH}_2} + 4,948 \quad (3.3)$$

$$E_S = -1,8495(\chi + \sigma_\omega) + 0,3064 (\sum k_2 + 3n_{\text{Zus.}}^{\text{CH}_2}) + 3,2018. \quad (3.4)$$

Tabelle 1. Sterisch-induktive (E_S) und analoge sterische Substituentenparameter (E_S^c , E_S^0 , E_B) von C_nH_{2n+1} -Alkylgruppen

Nr.	Substituent ¹	E_S ²	E_S^c ³	E_S^0 ⁴	E_B ⁵
1	H	1,237	2,307 ⁶	2,374 ⁷	2,452
2	Me	-0,059	-0,059	-0,059	-0,059
3	Et	-0,047	-0,353	-0,247	-0,295
4	Pr ⁿ	-0,320	-0,626	-0,520	-0,620
5	Pr ⁱ	-0,412	-1,024	-0,812	-0,908
6	Bu ⁿ	-0,318	-0,624	-0,518	-0,628
7	CH ₂ Pr ⁱ	-0,930	-1,236	-1,130	-1,280
8	CHMeEt	-1,226	-1,838	-1,626	-1,774
9	Bu ⁱ	-1,338	-2,256	-1,938	-2,082
10	Am ⁿ	-0,322	-0,628	-0,522	-0,634
11	C ₂ H ₄ Pr ⁱ	-0,357	-0,663	-0,557	-0,677
12	CH ₂ CHMeEt	-0,935	-1,241	-1,135	-1,297
13	CH ₂ Bu ⁱ	-1,616	-1,922	-1,816	-2,018
14	CHMePr ⁿ	-1,233	-1,845	-1,633	-1,791
15	CHMePr ⁱ	-2,123	-2,735	-2,523	-2,721
16	CHEt ₂	-2,043	-2,655	-2,443	-2,641
17	CMe ₂ Et	-2,211	-3,129	-2,811	-3,007
18	C ₃ H ₆ Pr ⁱ	-0,366	-0,672	-0,566	-0,681
19	C ₂ H ₄ Bu ⁱ	-0,581	-0,887	-0,781	-0,911
20	CH ₂ CMe ₂ Et	-1,623	-1,929	-1,823	-2,035
21	CHMeBu ⁿ	-1,248	-1,860	-1,648	-1,808
22	CHMeCH ₂ Pr ⁱ	-1,443	-2,055	-1,843	-2,011
23	CHMeBu ⁱ	-2,832	-3,444	-3,232	-3,482
24	CHEtPr ⁿ	-2,048	-2,660	-2,448	-2,658
25	CHEtPr ⁱ	-2,937	-3,549	-3,337	-3,587
26	CMe ₂ Pr ⁱ	-3,128	-4,046	-3,728	-3,976
27	CMeEt ₂	-3,081	-3,999	-3,681	-3,929
28	CHMeCH ₂ Bu ⁱ	-1,667	-2,279	-2,067	-2,245
29	CHEtBu ⁿ	-2,065	-2,677	-2,465	-2,675
30	CHEtCH ₂ Pr ⁱ	-1,788	-2,400	-2,188	-2,406
31	CHEtBu ⁱ	-3,649	-4,261	-4,049	-4,348
32	CHPr ₂ ⁿ	-2,065	-2,677	-2,465	-2,675
33	CHPr ₂ ⁱ	-3,822	-4,444	-4,232	-4,531
34	CMe ₂ CH ₂ Pr ⁱ	-2,407	-3,325	-3,007	-3,223
35	CMe ₂ Bu ⁱ	-3,857	-4,775	-4,457	-4,755
36	CMeEtPr ⁱ	-4,003	-4,921	-4,603	-4,901
37	CET ₃	-3,956	-4,874	-4,556	-4,854
38	CHEtCH ₂ Bu ⁱ	-2,011	-2,622	-2,411	-2,638
39	CH(CH ₂ Pr ⁱ)Pr ⁱ	-2,439	-3,051	-2,839	-3,109
40	CHPr ⁱ Bu ⁱ	-4,543	-5,155	-4,943	-5,294
41	CMe ₂ CH ₂ Bu ⁱ	-2,632	-3,550	-3,232	-3,458
42	CMeEtCH ₂ Pr ⁱ	-2,795	-3,713	-3,395	-3,661
43	CMeEtBu ⁱ	-4,730	-5,648	-5,330	-5,680
44	CMePr ₂ ⁱ	-4,923	-5,841	-5,523	-5,873
45	CEt ₂ Pr ⁱ	-4,876	-5,794	-5,476	-5,826
46	CHBu ₂ ⁿ	-2,088	-2,700	-2,488	-2,710

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Nr.	Substituent ¹	E_S^2	E_S^3	E_S^0	E_B^5
47	CH(CH ₂ Pr ¹) ₂	-2,435	-3,047	-2,835	-3,075
48	CH(CH ₂ Bu ¹)Pr ¹	-2,662	-3,274	-3,062	-3,342
49	CH(CH ₂ Pr ¹)Bu ^t	-2,955	-3,567	-3,355	-3,677
50	CHBu ₂ ^t	-5,257	-5,869	-5,657	-6,058
51	CMeEtCH ₂ Bu ^t	-3,019	-3,937	-3,619	-3,894
52	CMe(CH ₂ Pr ¹)Pr ¹	-3,464	-4,382	-4,064	-4,382
53	CMePr ¹ Bu ^t	-5,650	-6,568	-6,250	-6,649
54	CEt ₂ CH ₂ Pr ¹	-3,181	-4,099	-3,781	-4,099
55	CEt ₂ Bu ^t	-5,603	-6,521	-6,203	-6,602
56	CEtPr ₂ ^t	-5,796	-6,714	-6,396	-6,795
57	CH(CH ₂ Pr ¹)CH ₂ Bu ^t	-2,658	-3,270	-3,058	-3,308
58	CH(CH ₂ Bu ¹)Bu ^t	-3,180	-3,792	-3,580	-3,912
59	CMe(CH ₂ Pr ¹) ₂	-3,442	-4,360	-4,042	-4,330
60	CMe(CH ₂ Bu ¹)Pr ¹	-3,689	-4,607	-4,289	-4,617
61	CMe(CH ₂ Pr ¹)Bu ^t	-3,993	-4,911	-4,593	-4,963
62	CMeBu ₂ ^t	-6,376	-7,294	-6,976	-7,428
63	CEt ₂ CH ₂ Bu ^t	-3,403	-4,321	-4,003	-4,331
64	CEt(CH ₂ Pr ¹)Pr ¹	-3,850	-4,768	-4,450	-4,820
65	CEtPr ¹ Bu ^t	-6,522	-7,440	-7,122	-7,574
66	CPr ₃ ¹	-6,715	-7,633	-7,315	-7,764
67	CH(CH ₂ Bu ¹) ₂	-2,882	-3,494	-3,282	-3,542
68	CMe(CH ₂ Pr ¹)CH ₂ Bu ^t	-3,667	-4,585	-4,267	-4,565
69	CMe(CH ₂ Bu ¹)Bu ^t	-4,216	-5,134	-4,816	-5,196
70	CEt(CH ₂ Pr ¹) ₂	-3,830	-4,748	-4,430	-4,767
71	CEt(CH ₂ Bu ¹)Pr ¹	-4,073	-4,991	-4,673	-5,053
72	CEt(CH ₂ Pr ¹)Bu ^t	-4,377	-5,295	-4,977	-5,399
73	C(CH ₂ Pr ¹)Pr ₂ ^t	-4,518	-5,436	-5,118	-5,540
74	CEtBu ₂ ^t	-7,252	-8,170	-7,852	-8,353
75	CPr ₂ ¹ Bu ^t	-7,445	-8,363	-8,045	-8,546
76	CMe(CH ₂ Bu ¹) ₂	-3,889	-4,807	-4,489	-4,797
77	CEt(CH ₂ Pr ¹)CH ₂ Bu ^t	-4,053	-4,971	-4,653	-5,000
78	CEt(CH ₂ Bu ¹)Bu ^t	-4,602	-5,520	-5,202	-5,634
79	C(CH ₂ Pr ¹) ₂ Pr ¹	-4,498	-5,416	-5,098	-5,488
80	C(CH ₂ Bu ¹)Pr ₂ ^t	-4,742	-5,660	-5,342	-5,774
81	C(CH ₂ Pr ¹)Pr ¹ Bu ^t	-5,049	-5,967	-5,649	-6,120
82	CPr ¹ Bu ₂ ^t	-8,169	-9,087	-8,769	-9,322
83	CEt(CH ₂ Bu ¹) ₂	-4,277	-5,195	-4,877	-5,234
84	C(CH ₂ Pr ¹) ₃	-4,477	-5,395	-5,077	-5,437
85	CCH ₂ Pr ¹ (CH ₂ Bu ¹)Pr ¹	-4,722	-5,640	-5,322	-5,721
86	C(CH ₂ Pr ¹) ₂ Bu ^t	-5,027	-5,945	-5,627	-6,069
87	C(CH ₂ Bu ¹)Pr ¹ Bu ^t	-5,271	-6,189	-5,871	-6,355
88	C(CH ₂ Pr ¹)Bu ₂ ^t	-5,578	-6,496	-6,178	-6,701
89	CBu ₃ ^t	-8,898	-9,816	-9,498	-10,101
90	C(CH ₂ Pr ₂ ¹) ₂ CH ₂ Bu ^t	-4,700	-5,618	-5,300	5,670
91	C(CH ₂ Bu ¹) ₂ Pr ¹	-4,946	-5,864	-5,546	-5,955
92	CCH ₂ Pr ¹ (CH ₂ Bu ¹)Bu ^t	-5,251	-6,169	-5,851	-6,303
93	C(CH ₂ Bu ¹)Bu ₂ ^t	-5,800	-6,718	6,400	-6,933

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Nr.	Substituent ¹	E_S ²	E_S^c ³	E_S^o ⁴	E_B ⁵
94	$\text{CCH}_2\text{Pr}^1(\text{CH}_2\text{Bu}^t)_2$	-4,924	-5,842	-5,524	-5,904
95	$\text{C}(\text{CH}_2\text{Bu}^t)_2\text{Bu}^t$	-5,474	-6,392	-6,074	-6,535
96	$\text{C}(\text{CH}_2\text{Bu}^t)_3$	-5,147	-6,065	-5,747	-6,137

¹ Die Ordnung der Substituenten erfolgte nach Anzahl der Kohlenstoffatome. Bei Substituenten gleicher Kohlenstoffanzahl nach Anzahl der Wasserstoffatome in α -, β -, γ -, δ -Stellung usw.

² E_S = induktiv-sterische Substituentenkonstante gemäß Gln. (3.1) bis (3.4) nach [14]

³ Nach Gl. (1) berechnete E_S^c -Konstanten nach HANCOCK [1, 2]

⁴ E_S^o -Parameter nach PALM [3]. Diese Daten wurden aus den E_S -Werten nach Gln. (3.1) bis (3.4) und nach Gl. (8) bestimmt

⁵ E_B = sterische Substituentenkonstante gemäß Gln. (5.1)–(5.4) nach [18]

⁶ Nach Gl. (6) abgeschätzter $E_{S,H}^c$ -Wert

⁷ Nach Gl. (10) berechneter $E_{S,H}^o$ -Wert

Die Aufklärung der Natur der E_S^c -Parameter nach HANCOCK erfolgte insbesondere durch Vergleich mit anderen sterischen Substituentenparametersätzen. Hierbei kommt dem E_B -Konstantensatz für die Beeinflussung der alkalischen Esterhydrolyse durch $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -Gruppen [18] eine besondere Rolle zu.

$$E_B = E_S + 2,48\sigma^* \quad (4)$$

Für die E_B -Konstanten, die nach TAFT [10] über Gl. (4) mit den induktiv-sterischen Parametern E_S verknüpft sind, wurde eine rein sterische Natur nachgewiesen [18].

Unterteilt man die $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -Substituenten nach den gleichen für die E_S -Parametern genannten Gesichtspunkten in strukturdeterminierte Untergruppen, so lassen sich nach [18] die E_B -Konstanten aus den molekularen Konnektivitäten und den additiven sterischen Termen $\sum k_i$ gemäß Gln. (5.1) bis (5.4) berechnen, wobei für die Terme $\sum k_i$ die Gln. (3.1.1) bis (3.2.2) und die Gln. (5.3) und (5.4) analog den Gln. (3.3) und (3.4) für Substituenten mit über den Definitionsbereich hinaus verlängerten Kettenlängen gelten.

$$E_B = a_1\chi + m_i \sum k_i + n_i \quad (5)$$

$$E_B = -2,5110\chi + 0,4716 \sum k_1 + 2,9236 \quad (5.1)$$

$$E_B = -1,9142\chi + 0,3182 \sum k_2 + 1,7666 \quad (5.2)$$

$$E_B = -2,5110\chi + 0,4716 \sum k_1 + 1,2561n_{\text{Zus.}}^{\text{CH}_2} + 2,9236 \quad (5.3)$$

$$E_B = -1,9142\chi + 0,3182 (\sum k_2 + 3n_{\text{Zus.}}^{\text{CH}_2}) + 1,7666 \quad (5.4)$$

Ein Vergleich der nach Gln. (5) bis (5.4) bestimmten sterischen E_B -Parameter mit den nach Gl. (1) und Gln. (3) bis (3.4) berechneten sterischen E_S^c -Konstanten zeigt frappierende Übereinstimmung (Tab. 1, Abb. 1). Das wird durch die Korrelationsgleichung (6) unterstrichen

$$E_S^c = 0,97236E_B - 0,07699 \quad (6)$$

$$n = 96 \quad r = 0,9995 \quad s = 0,0854.$$

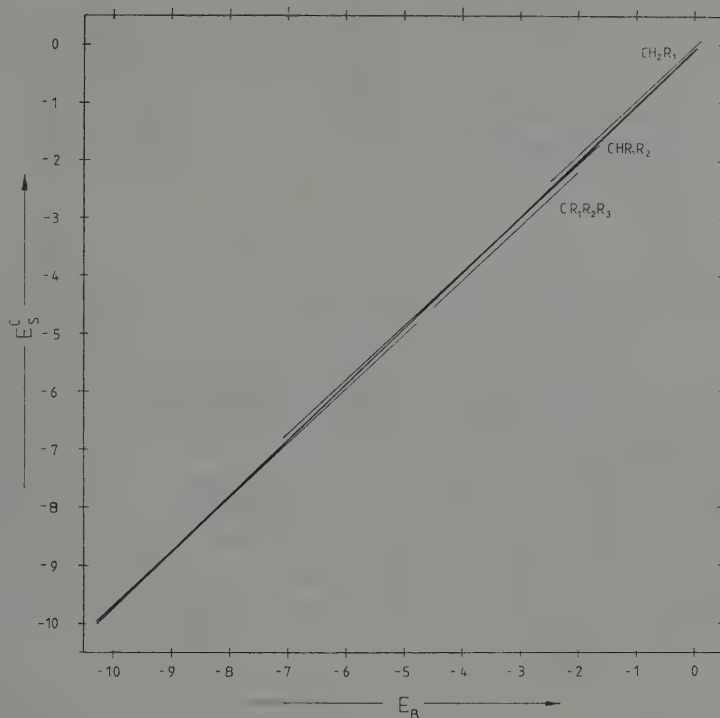


Abb. 1. Korrelationsbeziehungen zwischen E_S^c -Konstanten nach HANCOCK und Mitarb. [1, 2] und sterischen E_B -Parametern für die Beeinflussung der alkalischen Hydrolyse aliphatischer Carbonsäureester durch C_nH_{2n+1} -Gruppen

Aus Gl. (6) kann geschlossen werden, daß HANCOCK und Mitarb. mit Gl. (1) in Anpassung von Modellvorstellungen mit den experimentellen Daten letztendlich ein gutes Näherungsmodell für den Substituenteneinfluß auf die alkalische Esterhydrolyse gefunden haben. Für E_S^c und E_B wird in beiden Fällen eine reine sterische Natur angegeben. Den Beträgen nach sind sie vergleichbar (Tab. 1). Daraus ist abzuleiten, daß es sich bei den durch E_S^c und E_B angezeigten Substituenteneffekten um identische Effekte handeln muß. Da die Wasserstoffatome in 2-Position in den Gln. (3) bis (5.4), die gleichzeitig Ausdrücke der Natur der E_S - und E_B -Konstanten sind, keine besondere Rolle spielen, muß davon ausgegangen werden, daß die „Hyperkonjugationseffekte“ der β -Wasserstoffatome keine physikalische Realität besitzen.

Trotzdem sind in Abb. 1, die eine Auftragung der E_S^c -Konstanten in Abhängigkeit der berechneten E_B -Parameter zeigt, drei durch die Anzahl der β -Wasserstoffatome determinierte Terme zu unterscheiden. Gleichung (6) kann deshalb auch in Form von Gl. (7) wiedergegeben werden

$$E_S^c = 0,941E_B + 0,0977(n_2^H - 3). \quad (7)$$

Durch Gleichsetzung der Gln. (1) und (7) erhält man die Form Gl. (8), die mit Gl. (9) nach PALM [3] zur Bestimmung der echten sterischen Konstanten E_S^0 gut korrespondiert, Gl. (10)

$$0,941E_B = E_S + 0,2083(n_2^H - 3), \quad (8)$$

$$E_S^0 = E_S + 0,20(n_2^H - 3), \quad (9)$$

$$E_S^0 = 0,94336E_B + 0,0606, \quad (10)$$

$$n = 96 \quad r = 0,99988.$$

Die hochsignifikante Gl. (9) mit einem Korrelationskoeffizienten besser 0,99988 illustriert, daß auch die echten E_S^0 -Konstanten nach PALM [3], die gemäß Gl. (8) neben den „Hyperkonjugationseffekten“ der Wasserstoffatome am α -Kohlenstoffatom auch solche Effekte der Kohlenstoffatome in 2-Position berücksichtigen, den sterischen E_B -Konstanten entsprechen. Der Faktor von 0,941 in Gln. (8) bzw. (10) ist auf das von PALM genutzte Anpassungsmodell oder auf kleinere Fehler in den vorgestellten Modellen zur Natur der E_B - oder der E_S -Konstanten zurückzuführen, so daß auch hier angenommen werden kann, daß die durch die E_S^0 -Parameter beschriebenen Substituenteneffekte mit denen, die durch die E_B -Konstanten beschrieben werden, identisch sind. Gleichzeitig wird auch hier in überzeugender Weise veranschaulicht, daß den auf Modellüberlegungen zurückzuführenden „Hyperkonjugationseffekten“ keine physikalische Realität zukommt.

Schrifttum

- [1] HANCOCK, C. K., E. A. MEYERS und B. J. JAEGER: J. Amer. Chem. Soc. **83** (1961) 4211.
- [2] HANCOCK, C. K., und C. P. FALLS: J. Amer. Chem. Soc. **83** (1961) 4214.
- [3] PALM, V. A.: in Grundlagen der quantitativen Theorie organischer Reaktionen, Hrsgb. G. HEUBLEIN, Akademie-Verlag Berlin 1971.
- [4] KREEVOY, M. M., und R. W. TAFT: J. Amer. Chem. Soc. **77** (1955) 5590.
- [5] KREEVOY, M. M., und R. W. TAFT: J. Amer. Chem. Soc. **79** (1957) 4016.
- [6] HALL, H. K.: J. Amer. Chem. Soc. **79** (1957) 5441.
- [7] FOLKERS, E., und O. RUNDQUIST: J. Org. Chemistry **29** (1964) 830.
- [8] HENDERSON, W. M., C. A. STENLI und S. A. BUCKLER: J. Amer. Chem. Soc. **82** (1960) 5791.
- [9] SCHWETLICK, K.: in Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften 1971.
- [10] TAFT, R. W.: in M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, New York: Wiley 1956, Kap. 5, S. 587.
- [11] FRANKE, R.: in Optimierungsmethoden in der Wirkstoffforschung – Quantitative Struktur-Wirkungs-Analyse, Berlin: Akademie-Verlag 1980.
- [12] BOWDEN, K., N. B. CHAPMAN und J. SHORTER: J. chem. Soc. London (1963) 5239.
- [13] CHARTON, M.: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 3691.
- [14] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig, **270** (1989) 271.
- [15] RANDIC, M.: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 6609.
- [16] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **267** (1986) 277.
- [17] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig **267** (1986) 1077.
- [18] KRAMER, C.-R.: Z. phys. Chemie, Leipzig, im Druck.

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

Untersuchungen zum zeitlichen Aufbau der Übersättigungsschicht an glatten Elektroden bei der elektrochemischen Wasserstoffentwicklung

Von **L. Müller¹** und **B. Schultz**

Mit 9 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 12. Oktober 1987)

Abstract

The time dependence of the growth of supersaturation at the surface of a hydrogen evolving Pt-electrode after the current was turned on was obtained as a function of the current density and the H_2SO_4 -concentration of the solution. With the help of optical and cinematographical methods the parameters important for the formation of first bubbles were determined. These parameters are the critical supersaturation which is necessary for the formation of a stable bubble nuclei, the critical time which is needed for establishing the critical supersaturation and the induction time after which the bubble nuclei is growing.

Vorgänge der Blasenbildung bei der elektrochemischen Gasabscheidung stehen schon lange im Mittelpunkt vielfältiger Untersuchungen. Es wurden vor allem die Fragen der Auswirkungen der während des Prozesses entstehenden Gasblasen auf den ablaufenden Prozeß untersucht. So ist bekannt, daß die Gasblasenbildung unter anderem Auswirkungen auf den Stofftransport, auf die Widerstandspolarisation und auf die Abschirmung der Elektrodenoberfläche hat.

Das Problem der Entstehung von Gasblasen auf blasenkeimfreien Elektrodenoberflächen fand bisher wenig Aufmerksamkeit. Es ist aber für das Gesamtverständnis gasentwickelnder Elektrodenreaktionen von großer Wichtigkeit, Kenntnisse über das Anfangsstadium der Blasenbildung zu besitzen. Auch im Zusammenhang mit Problemen der Korrosion technisch genutzter Aktivmaterialien kann dieses Problem nicht mehr vernachlässigt werden. Jede Stromunterbrechung über längere Zeit oder das Wechseln von Elektroden in Elektrolyseanlagen führt zu Bedingungen einer blasenkeimfreien Elektrodenoberfläche. Beim Wiedereinschalten des Stromes kommt es zu einer Übersättigung der Lösung mit dem Elektrolyseprodukt und einer sich daran anschließenden Blasenbildung. Diese erste Blasenbildung bei relativ hohen Übersättigungen, welche insbesondere in den Poren auftreten, ist mit einem explosionsartigen Ausstoß der Blasen verknüpft, was zu einer hohen mechanischen Belastung führen und eine Zerstörung des Aktivmaterials bewirken kann.

Von der elektrochemischen Wasserstoff- und Chlorentwicklung an sehr aktiven Elektrodenmaterialien ist bekannt, daß die Geschwindigkeit des Prozesses durch den Abtransport des Elektrolyseproduktes in das Lösungsinnere bestimmt wird [10]. Be-

¹ L. MÜLLER, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Bunsenstraße 1, Berlin, DDR-1080.

kannt sind als Abtransportmöglichkeiten die Diffusion ins Lösungsinnere und der Abtransport durch Gasblasen.

Zu Beginn des Elektrolysevorganges, also unmittelbar nach dem Einschalten des Stromes, ist der Abtransport nur durch Diffusion möglich. Auf Grund der relativ geringen Diffusionsgeschwindigkeit kommt es zur Herausbildung einer mit Elektrolyseprodukt übersättigten Schicht vor der Elektrodenoberfläche. Erst nach Erreichen einer kritischen Übersättigung werden Gasblasen gebildet, wodurch ein neuer, effektiverer Abtransport des Gases möglich wird. Das Einsetzen dieses Vorganges wird durch die Parameter kritische Zeit, kritische Übersättigung und Induktionszeit charakterisiert.

Aus der Literatur ist bekannt, daß zwischen dem Einschalten des Stromes und dem Auftreten von Gasblasen eine Induktionszeit auftritt [1-3]. Diese kann in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial und der Elektrolytzusammensetzung bis zu 50 s betragen [1]. Es konnte eine Abhängigkeit der Induktionszeit von der Art der Vorbehandlung der Elektrode nachgewiesen werden [2]. An blasenkeimfreien Elektrodenoberflächen werden bedeutend größere Induktionszeiten als an mit Blasenkeimen bedeckten Oberflächen gefunden [2].

Die kritische Zeit (t_{krit}) wird als die Zeit definiert, die nach dem Einschalten des Stromes vergehen muß, damit sich vor der Elektrode eine Übersättigung herausbildet, die ausreichend ist, einen wachstumsfähigen Blasenkeim zu erzeugen. Die der kritischen Zeit entsprechende Übersättigung wird als kritische Übersättigung ($(p_{0s}/p)_{krit}$) bezeichnet.

Als Induktionszeit (t_{ind}) wird die Zeit bezeichnet, die zwischen dem Einschalten des Stromes und der Herausbildung von Gasblasen auf der Elektrodenoberfläche vergeht. Die Induktionszeit ist immer größer oder gleich der kritischen Zeit, da zwischen dem Zeitpunkt der Herausbildung der für eine Blasenbildung ausreichenden Übersättigung und dem Zeitpunkt des Auftretens von Blasen auf der Elektrodenoberfläche auf Grund kinetischer Hemmungen bei der Herausbildung einer neuen Phase im System eine Differenz bestehen kann. Die Induktionszeiten wurden mit Hilfe der kinematografischen Methode bestimmt. Aus der Auftragung $r = f(t^{0,5})$ wurde die Induktionszeit durch Extrapolation der Geraden auf $r = 0$ bestimmt.

TSCHIRKOV und Mitarbeiter [8, 9] haben versucht, die kritischen Größen für diesen Vorgang über thermodynamische Gleichgewichtsansätze zu berechnen. Ihr Herangehen führt zu einer Gl. (1), die den Zusammenhang zwischen kritischer Keimgröße und der Übersättigung der Lösung beschreibt.

$$c_{krit} = \left(1 + \frac{1}{r_{red}}\right)^* \exp\left(\frac{1}{\xi} * r_{red}\right). \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

c_{krit} – kritische Übersättigung

r_{red} – reduzierter Radius der Gasblase: $r_{red} = r/r_0$

r – Radius der Gasblase (m)

r_0 – charakteristischer Radius (m): $r_0 = 2\gamma/P$

$\xi = RT/PV$

R – Gaskonstante [Nm/mol K]

T – Temperatur [K]

P – Außendruck [Pa]

V – molares Volumen der Lösung [m³/mol]

γ – Oberflächenspannung der Lösung [N/m]

Unter Vorgabe bestimmter kritischer Keimgrößen kann man dann die kritische Übersättigung bestimmen.

VOGT [3] beschreibt den Zusammenhang zwischen kritischer Blasengröße und Übersättigung mit folgender Beziehung:

$$\Delta x_{1L} = \frac{2\gamma}{Hr} \quad (2)$$

In dieser Gleichung sind:

Δx_{1L} – kritische Übersättigung

H – Koeffizient im Henryschen Gesetz (Pa)

r – kritischer Gasblasenradius (m)

γ – Oberflächenspannung der Lösung (N/m)

In Tab. 1 sind die mit Hilfe der Gl. (1) und (2) berechneten kritischen Übersättigungen angegeben.

Tabelle 1. Kritische Übersättigungen in Abhängigkeit vom kritischen Blasenradius nach TSCHIRKOV [8] [Gl. (1)] und VOGT [3] [Gl. (2)] berechnet, H₂-Entwicklung, 0,5 M H₂SO₄, 25 °C

r_{krit} [m]	c_{krit}	
	TSCHIRKOV Gl. (1)	VOGT Gl. (2)
10 ⁻⁴	1,02	1,02
10 ⁻⁵	1,19	1,19
10 ⁻⁶	2,86	2,86
10 ⁻⁷	19,83	19,55
10 ⁻⁸	214,14	186,54
10 ⁻⁹	7375,61	1856,40

Aus der Literatur sind bisher keine Messungen zur Bestimmung der kritischen Größen bekannt. Die vorliegende Arbeit stellt sich das Ziel, den zeitlichen Aufbau der mit Wasserstoff übersättigten Schicht vor der Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Konzentration des Elektrolyten sowie die kritische Zeit, die kritische Übersättigung und die Induktionszeit der Gasblasenbildung experimentell zu bestimmen.

Experiment

Es wurde die Wasserstoffentwicklung an glatten Platinelektroden in schwefelsauren, mit Wasserstoff gesättigten Lösungen untersucht. Die Lösungen wurden unter Verwendung von p.A.-Chemikalien und tridestilliertem Wasser hergestellt. Die Messungen

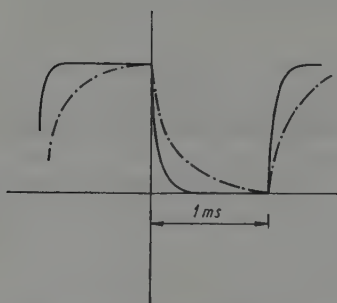


Abb. 1. Rechteckimpulse des GWP 673 mit (—) und ohne (---) Korrektur

wurden mit einem Potentiostaten GWP 673 (ZWG der AdW DDR) bei 25 °C vorgenommen. Dieser Potentiostat liefert eine sehr gute Flankensteilheit bei der Anwendung der Rechteckimpulstechnik. Durch eine variable Phasenkompensation kann bei Zeiten kleiner als 200 Mikrosekunden der Maximalwert des Rechteckimpulses erreicht werden (Abb. 1).

Es wurde eine temperierbare Meßzelle aus Glas verwendet, in welcher der Katoden- und der Anodenraum durch eine Glasfritte voneinander getrennt waren. Gegenüber der Arbeitselektrode befand sich in der Meßzelle ein planparalleles Glasfenster, das die Durchführung kinematografischer neben elektrochemischen Untersuchungen ermöglichte.

Für die kinematografischen Untersuchungen wurde eine Spiegelreflex-Schmalfilmkamera „PENTAFLEX 8“ eingesetzt. Eine Auszugsverlängerung von etwa 22 cm ermöglichte einen Abbildungsmaßstab von etwa 4 : 1 im Negativ. Bei entsprechender Positivvergrößerung sind damit Abbildungsmaßstäbe bis zu 50 : 1 erreichbar. Dadurch können Objekte mit der Größe von etwa 2 ... 3 μm sicher ermittelt werden. Die Bildfrequenz betrug 32 s^{-1} . Für die Realisierung der notwendigen kurzen Belichtungszeiten wurde ein mechanisches Stroboskop verwendet, das mit einer Frequenz von 100 Hz arbeitete. Die Belichtungsdauer betrug etwa $1/2000\text{ s}$ und die Leistung der verwendeten Fotoleuchte 1000 Watt. Das Licht wurde fokussiert und mit einem Lichtleiterkabel an die Elektrode herangeführt. Für die gleichmäßige Ausleuchtung der Elektrode und zur Verhinderung von Schatten auf dieser wurde ein Spiegel gegenüber der Lichtquelle (Abb. 2) angebracht. Als Spiegel diente eine platinbeschichtete Glasscheibe. Die Meßzelle und Meßanordnung sind in Abb. 2 dargestellt.

Der Vorteil der oben beschriebenen Meßanordnung für kinematografische Untersuchungen besteht gegenüber den in [4–7] beschriebenen darin, daß es möglich ist, die Oberfläche jedes beliebigen Elektrodenmaterials kinematografisch zu untersuchen. Ein Nachteil dieser Untersuchungsmethode ist die erforderliche hohe Lichtleistung, die einen erheblichen experimentellen Mehraufwand erfordert als er z. B. bei Verwendung optisch transparenter Elektrodenmaterialien notwendig ist [4, 5, 7].

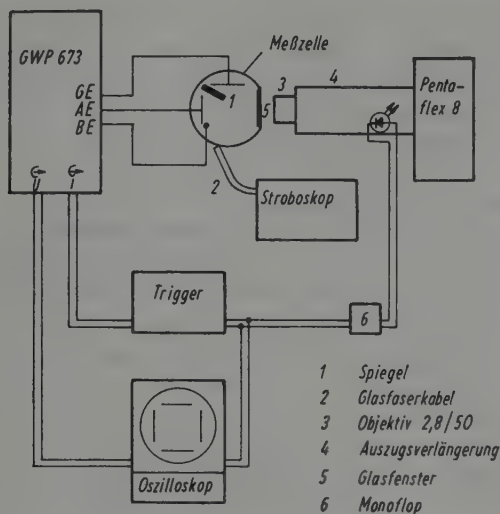


Abb. 2. Schematische Darstellung der Meßanordnung

Ergebnisse und Diskussion

Unter Anwendung einer galvanostatischen Impulsmethode wurde der zeitliche Aufbau der Übersättigung an einer glatten Platinelektrode untersucht. Abbildung 3 zeigt die Impulsfolge und die dazugehörigen Potentiale während der einzelnen Messungen. Zur Schaffung einer blasenkeimfreien Oberfläche wurde zu Beginn jeder Messung die Elektrode mit einem kleinen anodischen Strom – etwa im Bereich von $0,1 \dots 0,2 \text{ mA/cm}^2$ –

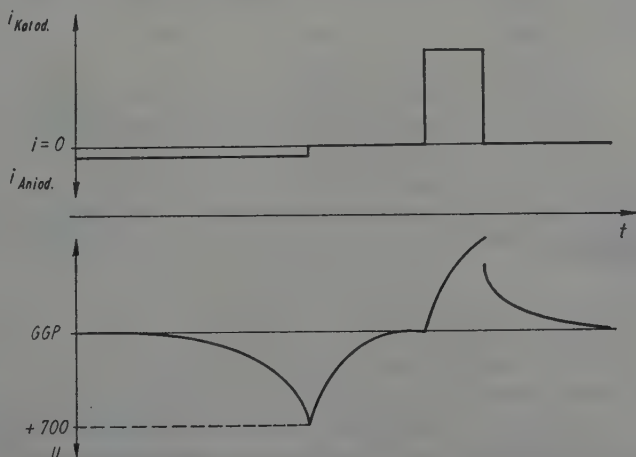


Abb. 3. Darstellung der Impulsfolge (a) und der resultierenden Potentialänderungen (b)

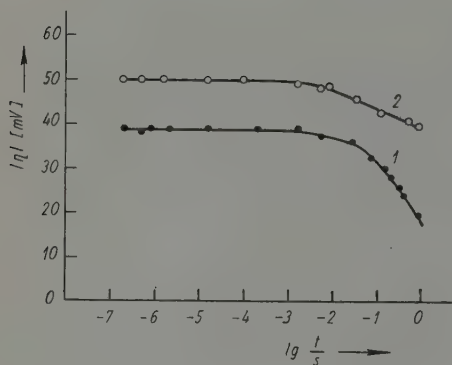


Abb. 4. Potentialabklingkurve an glattem Platin, ① Wasserstoffentwicklung, 100 mA/cm², 0,5 M H₂SO₄, 25 °C. [11]

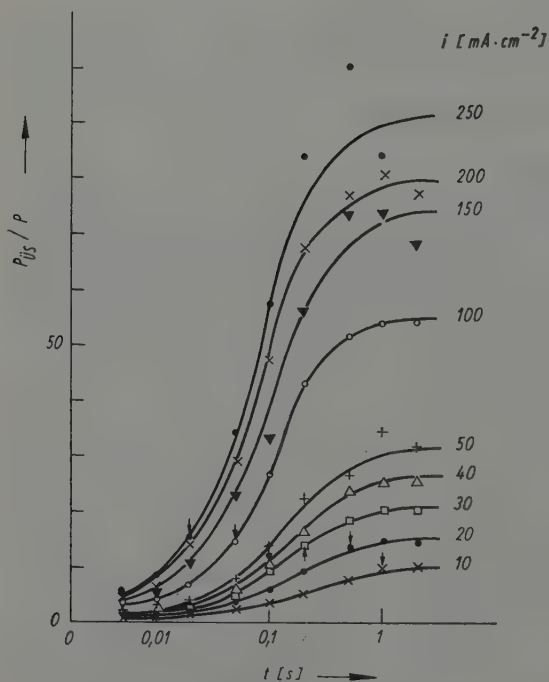


Abb. 5. Abhängigkeit der Übersättigung von der Elektrodenoberfläche von der Dauer des katodischen Impulses und der Stromdichte, 0,5 M H₂SO₄, 25 °C

vorbehandelt, um vorhandene Wasserstoffgasreste durch Oxydation von der Elektrode zu entfernen. Diese anodische Vorbehandlung wurde beim Erreichen eines Potentials von +0,7 V (NHE) beendet, um eine Bedeckung mit irreversibel adsorbiertem Sauerstoff zu vermeiden.

Nach Abschaltung des anodischen Stromes und Einstellung des reversiblen Wasserstoffpotentials im stromlosen Zustand wurde ein katodischer Stromimpuls der Elektrode aufgebracht. Dieser Stromimpuls wurde sowohl bezüglich seiner Dauer als auch seiner Größe variiert. Nach Beendigung des Impulses wurde die Abklingkurve des Potentials aufgenommen (Abb. 4) und aus dieser die Übersättigung vor der Elektrodenoberfläche bestimmt. Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt [11], daß der zeitliche Abfall des Potentials der wasserstoffentwickelnden Elektrode nach Abschalten des Stromes bei $t > = 10^{-4}$ s (Abb. 4) auf den Abbau der Übersättigungsschicht vor der Elektrode zurückzuführen ist. Aus der Differenz der Potentiale bei $t \approx 10^{-4}$ s und dem reversiblen Potential in der mit Wasserstoff gesättigten Lösung wird mit Hilfe der Nernstschen Gleichung der Wert der Übersättigung unter Stromfluß zum Zeitpunkt des Abschaltens berechnet [2]. Der Wert der Übersättigung gibt an, um wieviel größer die Konzentration des gelösten Wasserstoffes unmittelbar an der Elektrodenoberfläche gegenüber der Sättigungskonzentration im Lösungsinnern ist.

In Abb. 5 ist die Abhängigkeit der Übersättigung vor der Elektrode von der Dauer und der Größe des katodischen Impulses dargestellt. Es ist zu erkennen, daß sich im System Wasserstoff-Platinelektrode bereits nach etwa einer Sekunde unabhängig von den Stromdichten des katodischen Impulses eine konstante Übersättigung eingestellt hat.

Mit Hilfe einer visuellen Methode wurde der Zeitpunkt der Herausbildung der ersten sichtbaren Gasblasen bestimmt. Diese visuelle Bestimmung beruhte darauf, daß nach galvanostatischen Impulsen gleicher Stromdichte, aber verschiedener Dauer, die Oberfläche der Elektrode bezüglich des Vorhandenseins sichtbarer Blasen mit Hilfe eines Mikroskopes untersucht wurde. Die Größe der beobachteten Gasblasen liegt hierbei im Bereich von 10 ... 50 μm . Da die Übersättigung, bei der die ersten Gasblasen gebildet werden, schon erheblich von 1 abweicht und diese Übersättigung nach Abschalten des Stromes relativ langsam abklingt (Abb. 4), kann man die beobachteten Gasblasen den bei der vorgegebenen Impulsdauer erstmalig gebildeten wachstumsfähigen Blasenkeimen zuordnen. Daher können diese Impulsdauer als kritische Zeit und die dazugehörige gemessene Übersättigung als kritische Übersättigung betrachtet werden.

Auf Grund der Tatsache, daß die Impulslängen beim verwendeten Potentiostaten nicht frei wählbar sind, sondern entsprechend einer logarithmischen Funktion vorgegeben werden, sind die gemessenen kritischen Zeiten im Bereich großer Zeiten, d. h. bei kleinen Stromdichten mit merklichen Fehlern behaftet.

Die Impulsdauer, nach der die ersten sichtbaren Gasblasen auftraten, sind in den Kurven der Abb. 5 mit einem Pfeil gekennzeichnet.

In der Abb. 6 ist die kritische Zeit gegen die Stromdichte aufgetragen. Es zeigt sich, daß auch bei technischen Stromdichten ($i > 200 \text{ mA/cm}^2$) der Wasserstoffentwicklung an Platin kritische Zeiten über 10^{-3} s gefunden werden, während nach den Berechnungen von TSCHIRKOV [8] die kritische Übersättigung bei diesen Stromdichten bereits im Mikrosekundenbereich erreicht werden soll.

Wie in Abb. 6 zu sehen ist, wird zwischen der kritischen Zeit und der reziproken Stromdichte im Bereich kleiner und mittlerer Stromdichten ein linearer Zusammenhang

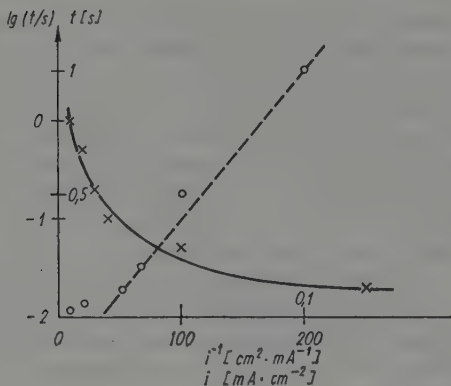


Abb. 6. Abhängigkeit der kritischen Zeit von der Stromdichte $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 25°C ,
 $x - \lg t$ gegen i ,
 $o - t$ gegen $1/i$

gefunden. Bei hohen Stromdichten weichen die experimentell gefundenen kritischen Zeiten stark von diesem ab. Der Anstieg der experimentell gefundenen Geraden in Abb. 6 ist sehr unterschiedlich von dem, den man mit Hilfe des Ansatzes von TSCHIRKOV berechnen kann. Das ist mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß bei der Herausbildung von wachstumsfähigen Blasenkeimen, also der Herausbildung einer neuen Phase im System, große kinetische Hemmungen auftreten und damit der rein thermodynamische Ansatz von TSCHIRKOV nicht gültig sein kann.

Abbildung 7 zeigt die kritische Übersättigung als Funktion der Stromdichte. Die kritische Übersättigung strebt bei Stromdichten $i \geq 20 \text{ mA cm}^{-2}$ einem Grenzwert zu. Dieser liegt für das System Wasserstoff-Platinelektrode-Schwefelsäurelösung bei einem Wert, der etwa das fünfzehnfache der Sättigungskonzentration beträgt. Der kritische Übersättigungswert ist unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten.

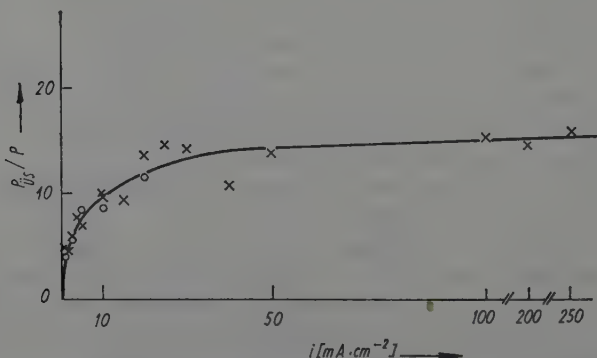


Abb. 7. Abhängigkeit der kritischen Übersättigung von der Stromdichte, $x - 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$,
 $o - 2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 25°C

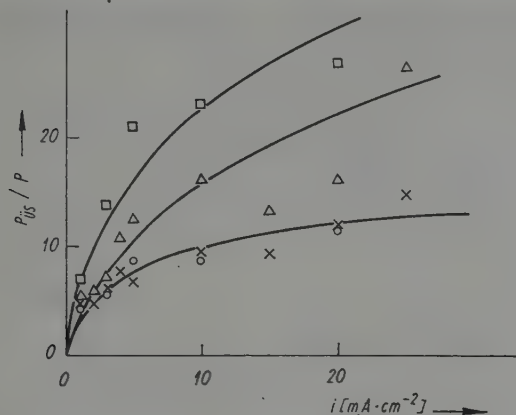


Abb. 8. Abhängigkeit der kritischen Übersättigung (x, O) und des Grenzwertes der Übersättigung (Δ , \square) von der H_2SO_4 -Konzentration; Δ , x – 0.5 M H_2SO_4 ; \square , O – 2 M H_2SO_4

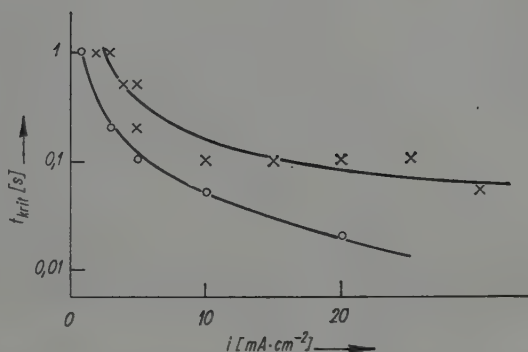


Abb. 9. Abhängigkeit der kritischen Zeit von der H_2SO_4 -Konzentration, x – 0.5 M H_2SO_4 , O – 2 M H_2SO_4

Die Abb. 8 und 9 zeigen den Einfluß der Elektrolytkonzentration auf die kritische Übersättigung, auf den Grenzwert der Übersättigung bei großen Zeiten und auf die kritische Zeit. Es ist zu erkennen, daß die untersuchten Parameter qualitativ keinen Unterschied in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration zeigen. Bei der höheren Konzentration steigt die Übersättigung schneller an (kleinere kritische Zeiten bei gleicher kritischer Übersättigung) und erreicht einen höheren Grenzwert.

In Tab. 2 sind die Abhängigkeiten der kritischen Zeit und der Induktionszeit von der Stromdichte aufgeführt. Es zeigt sich, daß die Induktionszeit bereits bei relativ geringen Stromdichten von der kritischen Zeit abweicht. Die Differenz der beiden Zeiten ist unabhängig von der Stromdichte annähernd konstant, während das Verhältnis $t_{\text{ind}}/t_{\text{krit}}$

Tabelle 2. Induktionszeiten und kritische Zeiten bei der Wasserstoffentwicklung aus 2 M H_2SO_4 an glattem Platin, 25 °C

i [mA cm ²]	t_{krit} [s]	t_{ind} [s]	$t_{\text{ind}}/t_{\text{krit}}$	$t_{\text{ind}} - t_{\text{krit}}$ [ms]
1	1,00	0,903	0,903	-97
3	0,20	0,216	1,08	16
5	0,10	0,124	1,24	24
10	0,05	0,090	1,80	40
20	0,02	0,058	2,90	38
30	0,01	0,051	5,10	41
40	0,008*	0,040	5,00	32
45	0,007*	0,012	1,7	5

* aus der Auftragung $t_{\text{krit}} - i$ extrapoliert

mit steigender Stromdichte ansteigt. Die experimentell nachgewiesene konstante Differenz zwischen der kritischen und der Induktionszeit bei sehr unterschiedlichen Stromdichten ist mit den bisherigen Erkenntnissen zur Keimbildung und zum Blasenwachstum bei der elektrochemischen Gasentwicklung nicht erklärbar [12–15]. Logisch wäre eine fallende absolute Differenz mit steigender Stromdichte, da nach dem Überschreiten der kritischen Zeit die Übersättigung bei höheren Stromdichten im gleichen Zeitintervall schneller weiter anwächst und damit die Triebkraft für das Blasenwachstum mit steigender Stromdichte größer wird. Dadurch sollte der ausgebildete Keim entsprechend der bekannten Wachstumsgesetze [13, 14] schneller wachsen. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Erscheinung könnte das Auftreten eines Wachstumsabschnittes des entstandenen Keimes sein, der bis zu einer bestimmten Größe konzentrationsunabhängig verläuft. Erst dann, wenn diese Größe erreicht wird, wächst die Blase konzentrationsabhängig mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten weiter.

Schlußfolgerungen

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die zeitlichen Abhängigkeiten des Aufbaus der Übersättigung vor der Elektrodenoberfläche in der Anfangsphase einige Besonderheiten aufweisen. So ist die Zeit bis zur Einstellung eines stationären Zustandes unabhängig von der Stromdichte und der Elektrolytkonzentration. Nach etwa einer Sekunde sind die Grenzwerte der Übersättigung eingestellt. Die kritischen Übersättigungen, die erreicht werden müssen, damit sich ein wachstumsfähiger Blasenkeim bilden kann, sind für Stromdichten $i \geq 20 \text{ mA cm}^2$ konstant ($p_{\text{us}}/p = 15$) und unabhängig von der Elektrolytkonzentration. Sie sinken für Stromdichten $i < 20 \text{ mA cm}^2$ kontinuierlich ab, d. h. bei Stromdichten $i < 20 \text{ mA cm}^2$ ist die zur Bildung eines stabilen Blasenkeimes notwendige Übersättigung kleiner. Neue Aspekte für die Anfangsphase des Blasenwachstums wirft die gefundene, von der Stromdichte annähernd unabhängige

Differenz zwischen der kritischen Zeit und der Induktionszeit auf. Diese könnte mit einem sehr langsamen Wachstum des Blasenkeimes in der Anfangsphase, das außerdem konzentrationsunabhängig sein sollte, erklärt werden, was allerdings nicht mit Annahmen aus der Literatur übereinstimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß eine rein thermodynamische Behandlung der Anfangsphase des Wasserstoffentwicklungsprozesses zu keinen richtigen Ergebnissen führt, so daß bei der theoretischen Behandlung der Anfangsphase des Blasenwachstums an einer ursprünglich blasenkeimfreien Oberfläche kinetische Gesichtspunkte mit zu berücksichtigen sind.

Schrifttum

- [1] ABDO, M. S. E., und T. Z. FAHIDY: J. Elektroanal. Chem. **123** (1981) 163.
- [2] KRENZ, M.: Dissertation A. Berlin 1984.
- [3] VOGT, H.: Dissertation. Stuttgart 1977.
- [4] JANSSEN, L. J. J., und S. J. D. VAN STRALEN: Electrochimica Acta **26** (1981) 1011.
- [5] BONGENAAR-SCHLENTER, B. E., L. J. J. JANSSEN, S. J. D. VAN STRALEN und E. BARENDRECHT: J. Appl. Electrochemistry **15** (1985) 537.
- [6] JANSSEN, L. J. J., C. M. W. P. SILLEN, E. BARENDRECHT und S. J. D. VAN STRALEN: Electrochimica Acta **29** (1984) 633.
- [7] SIDES, P. J., und C. W. TOBIAS: J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 583.
- [8] TSCHIRKOV, J. G., und A. G. PSCHENITSCHNIKOV: Elektrokhimiya **18** (1982) 1001.
- [9] TSCHIRKOV, J. G., und A. G. PSCHENITSCHNIKOV: Elektrokhimiya **20** (1983) 279.
- [10] LOSSEV, V. V., N. J. BUNE, D. M. SHUB, L. E. CHUVAEVA und M. F. REZNIK: 37th Meeting Int. Soc. Electrochem VILNIUS, USSR 1986 Extended Abstract Vol. 3, 501.
- [11] HEIDRICH, H. J.: Diplomarbeit, Berlin 1986.

Department of Chemistry, Osmania University, Hyderabad (India)

Os(VIII)-Catalysed and Uncatalysed Oxidation of Dimethyl Sulfoxide by Diperiodatocuprate(III) in Aqueous Alkaline Medium, A. Kinetic Study

By K. Bal Reddy¹, B. Sethuram and T. Navaneeth Rao

With 1 Figure and 2 Tables

(Received 23rd February 1987)

Abstract

The title investigation was studied spectrophotometrically by estimating the unreacted diperiodatocuprate(III) at 414 nm. The order with respect to both [oxidant] and [substrate] was found to be unity. A mechanism involving electron abstraction from the substrate by the oxidant in the rate determining step was proposed. Traces of Os(VIII) enhanced the rate of oxidation considerably. In presence of Os(VIII) the order in [DMSO] and [Os(VIII)] is unity each and that in [Oxidant] is zero. A probable mechanism involving a direct reaction between Os(VIII) and DMSO in the slow step is proposed and discussed.

The oxidation kinetics of various organo sulfur compounds has received considerable attention owing to the biological importance. Kinetic studies involving various sulfoxides have been reported with a variety of oxidants like V(V) [1], Ce(IV) [2], Co(III) [3], Mn(III) [4], chloramine-T [5] and lead tetra acetate [6]. But no such study has been made so far with diperiodatocuprate(III) (DPC), a versatile one equivalent oxidant in alkaline medium. Preliminary investigations have shown that dimethyl sulfoxide (DMSO) is oxidized by DPC, and the presence of traces of OsO_4 enhanced the rate of oxidation considerably. Hence the authors, in continuation of their earlier work on the oxidation of alcohols [7], amino acids [8] and cyclanones [9] by DPC, have taken up a systematic kinetic study of oxidation of DMSO by DPC in alkaline medium both in the presence and absence of Os(VIII) with a view to find out the mechanistic aspects of oxidation.

Experimental

All the chemicals used were of high purity. DPC was prepared and standardised by the method reported by JAISWAL and YADAVA [10]. The course of the reaction was followed by estimating the DPC consumed spectro colorimetrically at 414 nm. The molar absorption coefficient of DPC under the experimental conditions is $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}$. For all the runs blank reactions were carried out and necessary corrections made for self-decomposition of DPC if any during the reaction.

Stoichiometric studies indicate that 2 moles of the oxidant are required for the oxidation of 1 mole of substrate. The product of oxidation was identified as dimethyl sulfone [11].

¹ K. BAL REDDY, Department of Chemistry, Osmania University Hyderabad-500 007, India.

Results and Discussion

1. Oxidation of DMSO in the Absence of Os(VIII)

Under the conditions $[DPC] \ll [DMSO]$ the plots of $\log A$ Vs time, where A is absorbance of DPC are linear, indicating first order in $[DPC]$ (Fig. 1A). From the slopes of such plots the pseudo first order rate constants (k') were evaluated. The order in $[DMSO]$ was found to be unity as obtained from the slope of $\log k'$ vs $\log [DMSO]$ plot (Fig. 1B). Increase in $[OH^-]$ at constant $[IO_4^-]$ and decrease in $[IO_4^-]$ at constant $[OH^-]$ enhanced the rate of oxidation (Table 1). The effect of added salts like $NaClO_4$ on the rate of oxidation was found to be negligible.

Diperiodatocuprate(III), $[Cu(IO_6)_2]^{2-}$ has been demonstrated [12] to be an aquo- or hydroxy-hydroperiodatocuprate(III) which we prefer to express it as $Cu(HL)_2$ in our discussion. The inhibitory effect of $[IO_4^-]$ and increase in rate of oxidation with increase

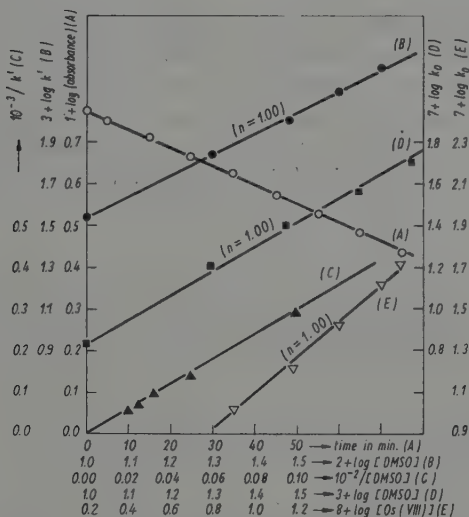


Fig. 1. (a) Plot of $1 + \log(\text{absorbance})$ Vs time

$[DMSO] = 0.200 \text{ mol dm}^{-3}$; $[DPC] = 5.40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

$[OH^-] = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$; $[IO_4^-] = 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 302 \text{ K}$

(b) Plot of $3 + \log k'$ Vs $2 + \log [DMSO]$

Conditions same as in A

(c) Plot of $1/k'$ vs $1/[DMSO]$

Conditions same as in A

(d) Plot of $7 + \log k_0$ vs $3 + \log [DMSO]$

$[DPC] = 5.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $[Os(VIII)] = 1.56 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$;

$T = 309 \text{ K}$; $[OH^-] = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$

(e) Plot of $7 + \log k_0$ Vs $8 + \log [Os(VIII)]$

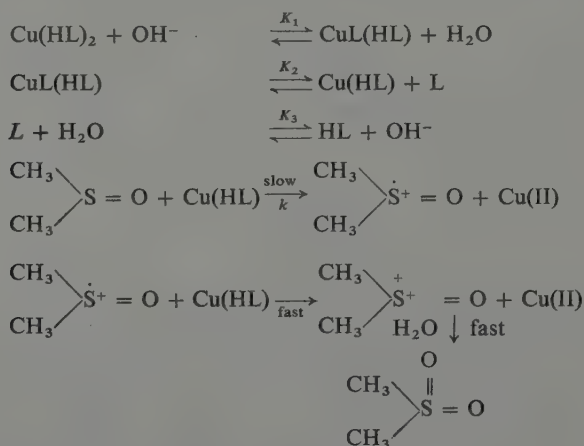
$[DPC] = 5.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $[DMSO] = 0.020 \text{ mol dm}^{-3}$;

$[OH^-] = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 309 \text{ K}$

Table 1. Effect of $[\text{OH}^-]$ and $[\text{IO}_4^-]$ on rate in DPC-DMSO reactions. $[\text{DPC}] = 5.40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{DMSO}] = 0.200 \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 302 \text{ K}$

$[\text{OH}^-] \times 10^2$ [mol dm ⁻³]	$[\text{IO}_4^-] \times 10^2$ [mol dm ⁻³]	$k' \times 10^3$ [s ⁻¹]
0.500	6.80	5.00
1.00	6.80	6.91
2.00	6.80	9.50
3.00	6.80	12.5
4.00	6.80	15.00
1.00	3.40	8.00
1.00	8.00	6.00
1.00	12.00	5.00
1.00	15.00	4.20

in $[\text{OH}^-]$ suggest monoperiodatocuprate(III), Cu(HL) to be the reactive species of DPC as reported earlier [8]. The absence of salt effect suggests that reaction to be of ion-dipole type. Induced polymerisation of acrylamide under N_2 -atmosphere, indicates a radical path way. There was no change in the absorption maximum of DPC when DMSO was added, and the plot of $1/k'$ vs $1/[\text{DMSO}]$ was linear passing through the origin indicating the absence of any complex formation before oxidation. In view of the above information the following mechanism is proposed.



The rate equation for this scheme comes out to be

$$-\frac{d[\text{DPC}]}{dt} = \frac{kK_1K_2K_3[\text{Cu(HL)}_2][\text{DMSO}]\{1 + K_3[\text{HL}] + K_3[\text{OH}^-]\}}{[\text{HL}]\{1 + K_1[\text{OH}^-]\}}$$

which substantiates the rate data obtained.

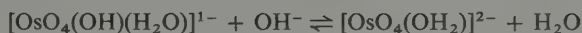
The attack of oxidant on oxygen is also possible since DMSO is a resonance hybrid of the forms $\text{>S=O} \leftrightarrow \text{S}^+ - \text{O}^-$. But in view of the back donation resonance of the non-bonding electrons of oxygen with empty d-orbitals of sulphur, the availability of electrons on O-atom can be considered to be less, compared to that on S-atom [11].

2. Oxidation of DMSO in presence of Os(VIII)

Though DPC is a powerful one equivalent oxidant in alkaline medium the rate was found to increase in presence of Os(VIII). Under identical conditions the quotient, (initial rate/[substrate]) was found to be about 21 times greater in presence of Os(VIII) (1.56×10^{-7} M) than in the absence of Os(VIII).

The rate of oxidation was found to be independent of initial [DPC], exhibiting zero order kinetics (Table 2). The order in [DMSO] and [Os(VIII)] were found to be unity each as can be seen from the slopes of the linear plots of $\log k_0$ vs $\log [\text{DMSO}]$ and $\log [\text{Os(VIII)}]$ (Fig. 1 D and 1 E). The zero order rate constant was also found to increase with increase in $[\text{OH}^-]$ and the order in $[\text{OH}^-]$ was found to be fractional (Table 2).

In alkaline medium OsO_4 is known to exist [13, 14] as $[\text{OsO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$ and trans $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$. The existence of these species might be considered according to the following equilibrium.

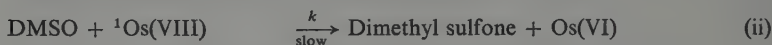
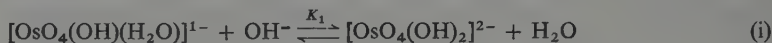


The increase in rate with increase in $[\text{OH}^-]$ suggests that the complex $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ might be the reactive species of OsO_4 under experimental conditions. The observed clean first order dependence of rate on [DMSO] and [Os(VIII)] envisages a direct reaction between the substrate and Os(VIII) in a slow step to give the product and Os(VI).

Table 2. Effect of [DPC] and $[\text{OH}^-]$ on rate in DPC-DMSO reaction catalysed by Os(VIII)
 $[\text{DMSO}] = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{Os(VIII)}] = 1.56 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$;
 $T = 309 \text{ K}$

$[\text{DPC}] \times 10^5$ [mol dm ⁻³]	$[\text{OH}^-] \times 10^2$ [mol dm ⁻³]	$k_0 \times 10^7$ [mol dm ⁻³ s ⁻¹]
3.00	1.00	0.273
4.00	1.00	0.270
5.40	1.00	0.270
7.00	1.00	0.266
8.00	1.00	0.275
5.40	0.500	0.170
5.40	2.00	0.356
5.40	3.00	0.583
5.40	4.00	0.750

On the basis of above information a probable mechanism for the oxidation of DMSO by DPC in the presence of Os(VIII) is proposed as shown below:



The Os(VI) thus formed is reoxidized by the oxidant to Os(VIII) in a fast step



on the basis of equation (i) and (ii) the rate expression for the disappearance of DPC comes out to be

$$\frac{-d[\text{DPC}]}{dt} = k_0 = \frac{kK_1[\text{DMSO}][\text{Os(VIII)}]_T[\text{OH}^-]}{1 + K_1[\text{OH}^-]}$$

The above rate law explains well all the kinetic data obtained, viz., first order dependence on both catalyst and substrate and zero order dependence on oxidant.

References

- [1] HILL, J., and McAULEY: J. Chem. Soc. A (1968) 156.
- [2] PICKERING, W. F., and McAULEY: J. Chem. Soc. A (1968) 1173.
- [3] CONWALK, U. D., and McAULEY: J. Chem. Soc. (1969) 977.
- [4] DAVIES, G.: Inorg. Chem. **11** (1972) 2488.
- [5] MAHADEVAPPA, D. S., M. B. JHADAR and H. M. K. NAIDU: Indian J. Chem. **20A** (1981) 665.
- [6] RADHAKRISHNAMURTHI, P. S., and K. S. TRIPATHY: Indian J. Chem. **24A** (1985) 217.
- [7] MURTHY, C. P., B. SETHURAM and T. NAVANEETH RAO: Z. phys. Chemie, Leipzig **262** (1981) 366.
- [8] BAL REDDY, K., B. SETHURAM and T. NAVANEETH RAO: Indian J. Chem. **21A** (1982) 395.
- [9] BAL REDDY, K., C. P. MURTHY, B. SETHURAM and T. NAVANEETH RAO: Oxidation Commun. **6** (1984) 93.
- [10] JAISWAL, P. K., and K. L. YADAVA: Indian J. Chem. **11** (1973) 837.
- [11] MARUTHAMUTHU, P., and M. SANTAPPA: Indian J. Chem. **16A** (1978) 43.
- [12] ROZCVSKII, G. T., and R. P. YANKAUNKAS: Tt. AN Lit. SSR Ser. B. **4(51)** (1967) 73.
- [13] MAYELL, J. S.: Ind. Engng. Chem. **7** (1968) 12.
- [14] a) GRIFFITH, W. P.: O. Rev. **19** (1965) 254.
b) COTTON, F. A., and G. WILKINSON: Advanced Inorganic Chemistry (New Delhi: Wiley, Eastern) (1966) 1007.

¹ $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ is written as Os(VIII) for simplicity.

The Average Rate Constant of the Overall Process of Desorption from the Energetically Heterogeneous Surface

By Lj. Kolar-Anić and V. Dondur¹

With 5 Figures

(Received 12th November 1987)

Abstract

It is shown that the entire process of desorption of identical and uncorelated particles from an energetically heterogeneous surface can be expressed by $N(t) = N(0) \exp \left[- \int_0^t \langle k(t) \rangle dt \right]$, where $\dot{N}(t)$ and $N(0)$ denote the total numbers of particles in the surface at the moments $t = t$ and $t = 0$ respectively. It is also shown that the overall rate constant for the entire process is equal to the average value of the individual rate constants, as given by $\langle k(t) \rangle = \sum_i k(\varepsilon_i) P[N(\varepsilon_i, t)]$, and that it is a function both of time, through the time-dependent distribution $P[N(\varepsilon_i, t)]$ of particles over energetically different adsorption centers, and of the form $P[N(\varepsilon_i, 0)]$ of the pertaining initial distribution.

Introduction

The process of desorption is usually considered as a phenomenon occurring from the energetically homogeneous surface, although the energetically heterogeneous surfaces have been already studied [1–3]. Moreover, the desorption rate constants from different adsorption sites, which are not functions of time, have been presented [3]. Here, we are interested in the details of the process, and the corresponding average rate constant of the overall process, which is a function of time, when the energies of the adsorption centers are not equal and have a random distribution. In this case, the process of desorption can be regarded as the sum of mutually independent processes of desorption of N identical particles from M energetically different adsorption centers.

Kinetic analysis

If the adsorbed particles are distributed in the adsorbing surface so that, at the moment t , $N(\varepsilon_i, t) \equiv N_i(t)$ are the numbers of particles in states with energies ε_i ($i = 1, 2, \dots, r$), where r is the total number of possible energy states, then the number of particles in the surface at time t is simply:

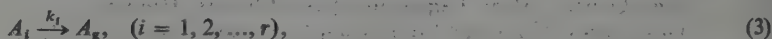
$$N(t) = \sum_{i=1}^r N_i(t), \quad (1)$$

and, consequently, at $t = 0$,

$$N(0) = \sum_{i=1}^r N_i(0). \quad (2)$$

¹ LJ. KOLAR-ANIĆ and V. DONDUR, Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

Furthermore, denoting by A_i an adsorbed particle having energy ε_i , the entire process of desorption can be represented by a set of parallel reactions of the first-order, given by



with A_g denoting the same particle after desorption or in the gaseous phase. The corresponding rate constants taken in the form:

$$k_i = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_g - \varepsilon_i}{kT}\right), \quad (4)$$

are functions of energies ε_i and temperature T . Here, Arrhenius and Boltzmann constants are denoted by A and k , respectively.

If the temperature of the system is constant, the rate equations for the set of reactions (3) are given by the following set of the first order differential equations:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = -k_i N_i(t), \quad (i = 1, 2, \dots, r). \quad (5)$$

These equations can be summed to yield:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\sum_{i=1}^r k_i N_i(t), \quad (6)$$

or:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -N(t) \sum_{i=1}^r k_i P[N_i(t)], \quad (7)$$

where the quantities

$$P[N_i(t)] \equiv P[\varepsilon_i, t] = N_i(t)/N(t) \quad (8)$$

are introduced to denote the fractions of particles in the states with energies ε_i at time t , or the corresponding probabilities reflecting the energy distribution of the adsorption centers on the surface.

Upon integration of eq. (7) between $t = 0$ and $t = t$, the following expression for the number of undesorbed particles at time t can be obtained:

$$N(t) = N(0) \exp\left\{-\sum_{i=1}^r k_i \int_0^t P[N_i(t)] dt\right\}. \quad (9)$$

However, since the sum in (7) has the meaning of the average rate constant for desorption at time t , $\langle k(t) \rangle$, that is

$$\langle k(t) \rangle = \sum_{i=1}^r k_i P[N_i(t)], \quad (10)$$

the expression (9) can be re-written as:

$$N(t) = N(0) \exp \left[- \int_0^t \langle k(t) \rangle dt \right]. \quad (11)$$

The number $N(t)$ of undesorbed particles at time t could also be obtained by an alternative calculation procedure, very common in the kinetic analysis of parallel reactions [4, 5], if this procedure is applied to the same model and to the same conditions as mentioned above. The only difference is in the order of the steps used in solving the set of eqs. (5). Namely, they might be first integrated, one by one, which would yield:

$$N_i(t) = N_i(0) \exp(-k_i t), \quad (i = 1, 2, \dots, r), \quad (12)$$

and then summed up, the result being

$$N(t) = N(0) \sum_{i=1}^r P[N_i(0)] \exp(-k_i t). \quad (13)$$

In this expression formally different from (11), the initial distribution of particles $P[N_i(0)]$ appears; in analogy with $P[N_i(t)]$ [eq. (8)] it is

$$P[N_i(0)] = N_i(0)/N(0). \quad (14)$$

However, $N(t)/N(0)$ in both results must be the same, which leads to the relation:

$$\exp \left[- \int_0^t \langle k(t) \rangle dt \right] = \sum_{i=1}^r P[N_i(0)] \exp(-k_i t). \quad (15)$$

Differentiating this with respect to t , one obtains

$$\langle k(t) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^r k_i P[N_i(0)] \exp(-k_i t)}{\sum_{i=1}^r P[N_i(0)] \exp(-k_i t)}, \quad (16)$$

which establishes the precise meaning of $\langle k(t) \rangle$ in (10).

Comment with illustrations

The evaluated average rate constant $\langle k(t) \rangle$ for desorption, as given by eq. (10), is obviously a function of time since the probabilities $P[N_i(t)]$ are time-dependent, as a consequence of the energy distribution of the adsorption centers on the surface¹. This

¹ It should be noted that, in the model analysed here, which excludes the possibility for the adsorbed particles to move from one adsorption site to another, allowing them only to desorb from these, the average rate constant cannot be approximated by expressions in which equilibrium distributions of the particles would appear instead of the time-dependent ones, as is usually done in considerations of monomolecular reactions in the gaseous phase [6]. In the present model, redistribution of particles during the course of reaction is not possible even if the reaction proceeds very slowly.

is easier to see if eq. (8) for the probabilities $P[N_i(t)]$ is rewritten in the one of the following forms obtained with the aid of eqs. (1) and (12):

$$P[N_i(t)] = \frac{N_i(0) \exp(-k_i t)}{\sum_{i=1}^r N_i(0) \exp(-k_i t)}, \quad (17)$$

or, introducing the initial probabilities given by eq. (14):

$$P[N_i(t)] = \frac{P[N_i(0)] \exp(-k_i t)}{\sum_{i=1}^r P[N_i(0)] \exp(-k_i t)}. \quad (18)$$

The time evolution of $P[N_i(t)]$, as given by eq. (18), is illustrated in Fig. 1, for the initial probabilities $P[N_i(0)]$ selected to belong the probability distribution function of adsorbed particles represented by the boldfaced line crossing the time axis $t = 0$. It is easily seen that this distribution becomes all the narrower with time, losing the fractions of particles which, at $t = 0$, had the energies nearest to the energy of gaseous particles, ε_g , that is for which the differences $\varepsilon_g - \varepsilon_i$ were the smallest.

This phenomenon has a direct influence on the time-dependence of the average rate constant $\langle k(t) \rangle$ given by eq. (10), and this is illustrated by Fig. 2b for three different

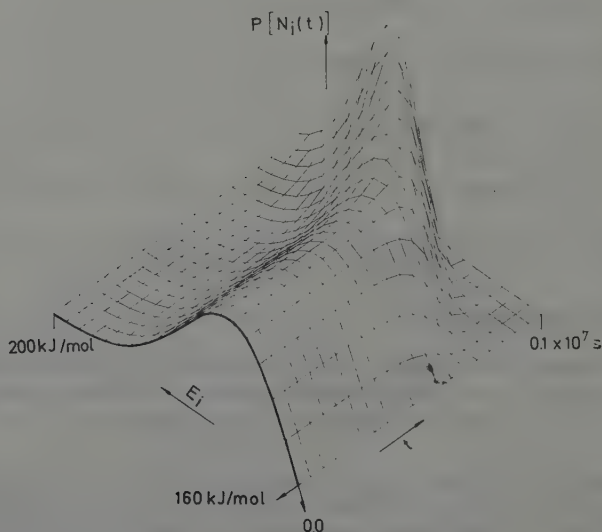


Fig. 1. The time evolution of probabilities $P[N_i(t)]$, as given by eqs. (8) and (18), for the initial probabilities $P[N_i(0)]$ selected to belong the Weibull distribution function of the adsorbed particles with parameters denoted in Fig. 2. $E_i = (\varepsilon_g - \varepsilon_i) N_i$

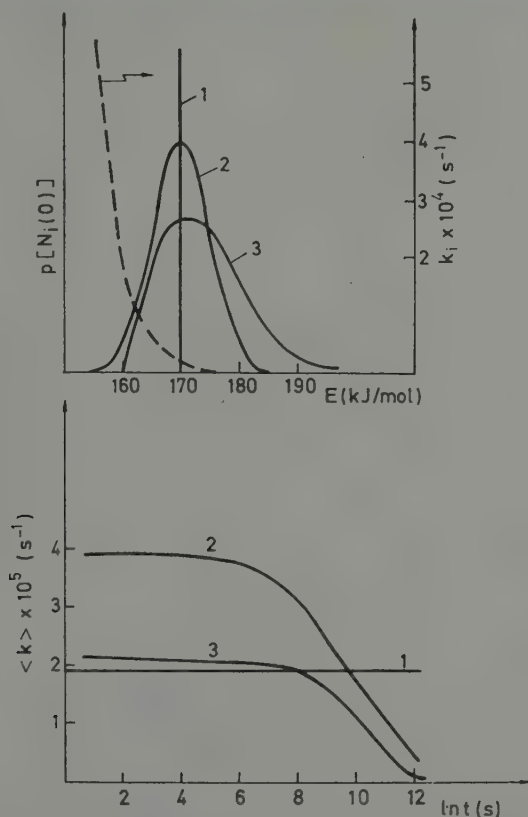


Fig. 2. The time dependence of the average rate constant $\langle k(t) \rangle$. In all examples $T = 500$ K and pre-exponential factor $A = 1.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$

a) The initial particle-distribution functions:

DIRAC (curve 1)

GAUSS: $p[N_i(0)] = \sigma^{-1}(2\pi)^{-1/2} \exp [-(E_i - E)^2/2\sigma^2]$ with parameters $\sigma = 5$ kJ/mol, $E = 170$ kJ/mol (curve 2)

WEIBULL: $p[N_i(0)] = 2a(E_i - b) \exp (-a(E_i - b)^2)$ with parameters

$a = 0.004 \text{ (kJ/mol)}^{-2}$, $b = 160$ kJ/mol (curve 3). The dashed curve denotes the constant k_i as a function of energy

b) The corresponding average rate constants

initial distributions shown in Fig. 2a. In Fig. 2a the particular time-independent rate constants k_i [eq. (4)] as a function of energies are also presented. This constants have been discussed earlier by ROGANSKY [3].

Moreover, in Figs. 3a and b one can see how the forms of the initial distribution of the same type influence on $\langle k(t) \rangle$.

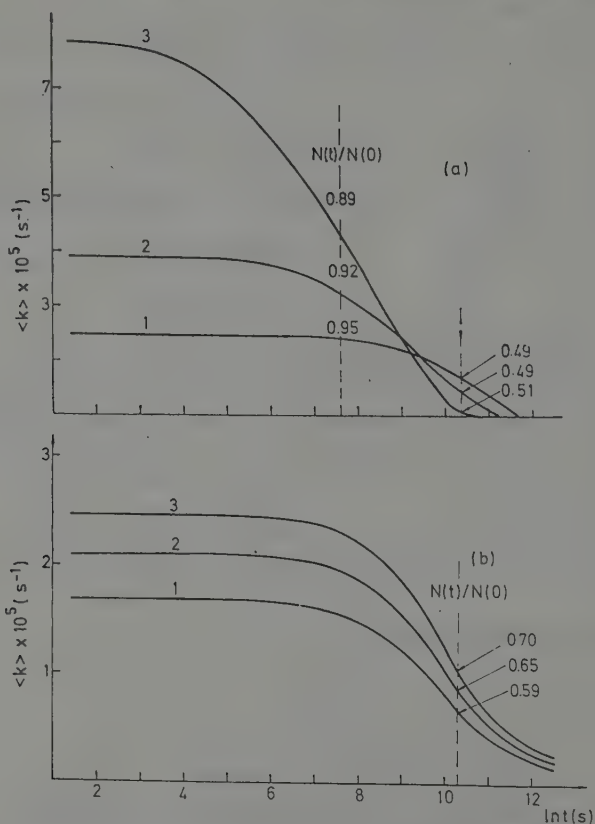


Fig. 3. The influence of the distribution parameters on the average rate constants $\langle k(t) \rangle$ in the case of:

- a) WEIBULL distribution function with $b = 160 \text{ kJ/mol}$
 $a = 0.003$ (Curve 1), 0.004 (Curve 2) and $0.005 \text{ (kJ/mol)}^{-2}$ (Curve 3)
- b) Gauss distribution function with $E = 170 \text{ kJ/mol}$; $\sigma = 3$ (Curve 1), 5 (Curve 2) and 7 kJ/mol (Curve 3)

For better understanding the process the undesorbed amount of particles at denoted times are shown.

The average rate constant $\langle k(t) \rangle$, obviously, does not depend on the time evolution of particles distribution only, but is also a function of the initial distribution of particles, in view of the just mentioned fact that the number of energetically different kinds of particles diminishes in time. The richer the initial distribution, the more time-sensi-

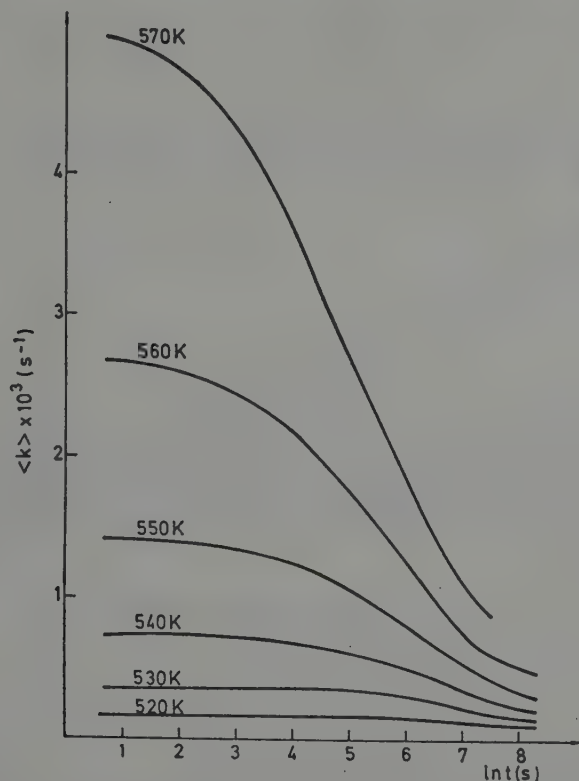


Fig. 4. The average rate constant $\langle k(t) \rangle$ as a function of time and temperature in the case of Gauss distribution. $E = 170 \text{ kJ/mol}$, $\sigma = 5 \text{ kJ/mol}$

tive are the average rate constants of desorption. In any case, they all tend to be constant at the end of desorption process considered. However, the time-dependent rate constants could be important in initial steps of catalytic reactions on heterogeneous surfaces.

It should be noted also that the average rate constant $\langle k(t) \rangle$ has very complex evolution with temperature due to its dependence of time. The average rate constant as a function of time and temperature in the case of Gauss distribution is illustrated in Fig. 4.

The undesorbed amount of particles at the time t as a function of particles distribution [eqs. (11) and (13)] is presented in Fig. 5.

The expected dependence of desorbed amount on the energy distribution of the adsorbed sites, analysed phenomenologically earlier [7, 8], is hereby obtained even with the aid of a so simple model.

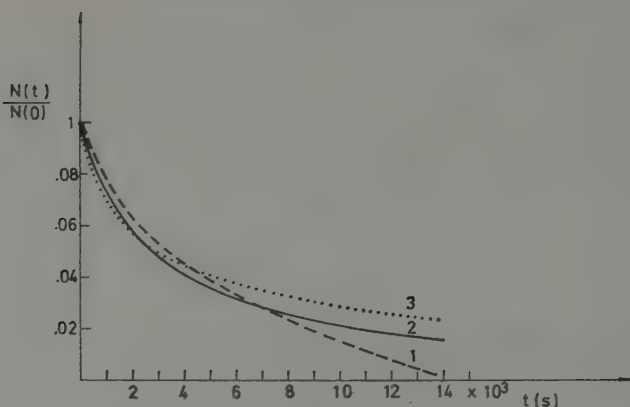


Fig. 5. The undesorbed amount of particles at the time t , $N(t)/N(0)$, as a function of particles distributions. The Gauss distribution with parameters $E = 170$ kJ/mol and $\sigma = 3$ (Curve 1), 5 (Curve 2) 7 kJ/mol (Curve 3), $A = 1.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $T = 500$ K

References

- [1] YAKERSON, I. V., V. V. ROZANOV and A. M. RUBINSTEIN: *Surf. Sci.* **12** (1968) 221.
- [2] CEROFOLINI, G. F.: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **256** (1978) 1020.
- [3] ROGINSKI, S. Z.: *Adsorbcia i kataliz na neodnorodnih poverhnosti*. Moskva: Akademii nauk SSSR 1948.
- [4] FROST, A. A., and R. G. PEARSON: *Kinetics and Mechanism*, 2nd edn. New York: John Wiley and Sons 1961.
- [5] DONDUR, V., and D. FIDLER: *Surface Science* **150** (1985) 480.
- [6] PANCHENKOV, G. M., and V. P. LEBEDEV: *Chemical Kinetics and Catalysis*, 2nd edn. Moscow: Mir Publishers 1976.
- [7] KOLAR-ANIĆ, LJ., S. VELJKOVIC, S. KAPOR and B. DUBLJEVIC: *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 663.
- [8] KOLAR-ANIĆ, LJ., and S. VELJKOVIC: *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 669.

Zentralinstitut für Organische Chemie der AdW der DDR,
VEB Werk für Fernsehelektronik, DDR

Zum Einfluß der Substratoberflächenspannung auf die Orientierung thermotroper Flüssigkristalle

Von A. Seeboth¹ und L. Petzold

Mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 18. September 1987)

Abstract

In the literature the influence of substrate surface tension γ_{SV} on spaciuous orientation (tilt angle φ) of liquid-crystal molecules is described in various ways. The known theories cannot explain the orientation of liquid-crystal molecules exactly.

Our investigations show that the absolute value of the surface tension γ_{SV} does not primarily influence the tilt angle. On the contrary the relationship between the polar γ_{SV}^d and dispersive γ_{SV}^d value of the surface tension is decisive. The values of the surface tension γ_{SV} were determined by the Zisman-method (critical surface tension γ_c).

The experimental results are represented and discussed.

1. Einleitung

Eine der faszinierendsten Methoden zur Darstellung optischer Bilder stellt das Flüssigkristalldisplay (LCD) dar. Die Funktionsweise aller LCD basiert auf der lokalen Veränderung des nematischen Direktors n im elektrischen Feld und dessen Relaxation in die Ausgangslage unabhängig davon, ob der DSM¹-, TNP²- oder SB³-Effekt angewendet wird [1, 2]. In jedem Fall ist eine spezifische Orientierung des Flüssigkristalls (LC) zur Substratoberfläche notwendig [3]. Durch die weitere Entwicklung zur Orientierung thermotroper smektischer LC können die Schaltzeiten von LCD's bis in den nano-Sekunden-Bereich verkleinert werden [4]. Von besonderem Interesse sind zukünftig Kombinationen von LCD's bzw. orientierten LC-Schichten mit anderen elektronischen Bauelementen, so beispielsweise ladungsgekoppelte Bauelemente (CCD) [5].

Die räumliche Orientierung des nematischen Direktors n eines LC-Moleküls zwischen zwei Substratoberflächen ist charakterisiert durch den Tiltwinkel φ und den Azimutwinkel Φ (Abb. 1). Die jeweilige spezifische Orientierung des LC wird durch die Oberfläche (Orientierungsschicht) induziert. Detaillierte Kenntnisse sowohl der chemischen

¹ Dr. A. SEEBOTH, Zentralinstitut für Organische Chemie der AdW der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199.

¹ Dynamic light Scattering Mode DSM

² Twisted Nematic Phase TNP

³ Supertwisted Birefringence SB

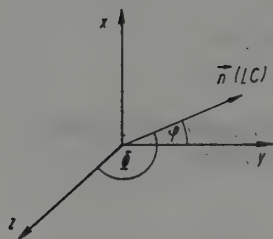


Abb. 1

als auch physikalischen Eigenschaften der Orientierungsschicht sind dementsprechend notwendig.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der Substratoberflächenspannung γ_c auf die Orientierung des LC untersucht.

2. Theoretische Grundlagen

Den Zusammenhang zwischen der LC-Orientierung und den physikalisch chemischen Oberflächeneigenschaften untersuchten mehrere Autoren.

Sie korrelierten im Hinblick auf die Vorhersage der Orientierung die kritische Oberflächenspannung γ_c des Festkörpers, die durch ein Orientierungsmittel beeinflusst werden kann und die Oberflächenspannung des LC $\gamma_{LV(LC)}$. Von GREAGH wurden folgende beiden Postulate aufgestellt [6]:

1. Im Fall einer relativ kleinen Oberflächenspannung des Festkörpers γ_c sind die zwischenmolekularen Kräfte im Flüssigkristall $\gamma_{LV(LC)}$ größer als diejenigen entlang der Grenzfläche.

Infolgedessen richten sich die Längsachsen der nematischen Moleküle unter Maximierung ihrer Wechselwirkung senkrecht zur Oberfläche aus.

2. Liegt der numerische Wert für γ_c höher als $\gamma_{LV(LC)}$ dominieren die Kräfte entlang der Grenzfläche, und es kommt zur Parallelorientierung.

Nach KAHN ist $\Delta\gamma = \gamma_{LV(LC)} - \gamma_c$ ein Maß für die freie Energie, die für die Orientierung des LC verantwortlich ist [7]. Danach soll sich bei

$\Delta\gamma > 0$ d. h. $\gamma_c < \gamma_{LV(LC)}$ eine homöotrope (\perp) und bei

$\Delta\gamma < 0$ d. h. $\gamma_c > \gamma_{LV(LC)}$ eine planare (\parallel)

Orientierung einstellen.

Diese Regel unterstützt Greagh's Konzeption.

Ein weiterer Ausbau dieses Konzepts gelang PORTE, indem er in erster Näherung nur die Dispersionskräfte berücksichtigte und $\gamma_{LV(LC)}$ als Funktion des Kontaktwinkels zwischen dem LC-Molekül und der Substratoberfläche auffaßte.

Danach soll die erweiterte Regel gelten [8]:

$$\gamma_C < \gamma_{LV(LC)}(0) \quad \text{homöotrope Orientierung}$$

$$\gamma_{LV(LC)}(0) < \gamma_C < \gamma_{LV(LC)}\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad \text{angekippte Orientierung}$$

$$\gamma_C > \gamma_{LV(LC)}\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad \text{planare Orientierung}$$

HALLER [9] und UCHIDA [10] beobachteten, daß Greagh's Konzept jedoch nicht in jedem Fall zutrifft.

Nach UCHIDA gibt es hierfür folgende Gründe:

- a) Das Energieminimum wird nicht in jedem Fall erreicht.
- b) Die Annahme, wonach die Wechselwirkung nur auf Dispersion beruht, ist eine für polare Moleküle zu grobe Näherung.
- c) Aus a) und b) folgt, daß γ_C nicht – wie bei GREAGH vorausgesetzt – zur Beschreibung der Oberfläche ausreicht.

NEAMURA charakterisierte in umfassender Weise sowohl die Festkörperoberfläche als auch den Flüssigkristall durch Aufspaltung der jeweiligen Oberflächenspannung in einen dispersiven und polaren Anteil [11]:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^p, \quad (1)$$

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p, \quad (2)$$

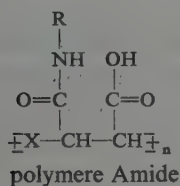
$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{LV}^p}. \quad (3)$$

Desweiteren beobachtete er, daß das Verhältnis der Summanden γ^d und γ^p die Orientierung des LC beeinflusst, ohne dieses näher zu untersuchen.

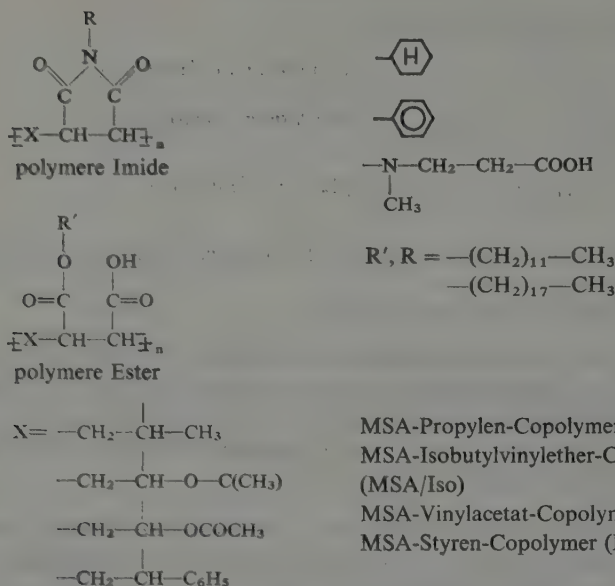
Die topographischen Einflüsse der Substratoberfläche auf die Orientierung thermotroper LC beschreibt BERREMAN ausführlich [12].

3. Experimentelles

Als Orientierungsschichten wurden modifizierte Maleinsäureanhydrid-(MSA-) Copolymere, die auch für die Applikation geeignet sind, verwendet [13].



mit $\text{R} = \text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---CH}_3$



Die Polymere wurden in organischen Lösungsmitteln gelöst und mittels Tauchverfahren unter Variation der Hubgeschwindigkeit auf Glassubstrate aufgetragen. Die Schichtdicke des aufgetragenen Filmes ist eine Funktion der Hubgeschwindigkeit bei gleichem Lösungsmittel und konstanter Polymerkonzentration [14]. Zur Entfernung des Lösungsmittels wurden die getauchten Glassubstrate bei 50 bzw. 200 °C 30 min ausgeheizt. Folgende LC-Gemische wurden untersucht:

E5 (Fa. Merck) mit $\gamma_{LV(LC)} = 33,6 \text{ mN m}^{-1}$,
 SLF 104 A (Fa. Sharp) mit $\gamma_{LV(LC)} = 35,6 \text{ mN m}^{-1}$,
 Mi 5 (MLU Halle) mit $\gamma_{LV(LC)} = 30,7 \text{ mN m}^{-1}$,
 Mi 24 (MLU Halle) mit $\gamma_{LV(LC)} = 30,1 \text{ mN m}^{-1}$.

4. Meßmethoden

4.1. Bestimmung der kritischen Oberflächenspannung

Die kritische Oberflächenspannung γ_c wurde grafisch mittels der Zisman-Geraden (4) bestimmt [15].

$$\cos \theta = a - b\gamma_{LV}. \quad (4)$$

Die zur Ermittlung von γ_c benötigten Randwinkel θ wurden mit einem Meßokular durch unmittelbare Messung des Sekantenwinkels zwischen Kontaktpunkt und Tropfenhöhenmaximum bestimmt. Desweiteren wurde γ_c mit Hilfe der Ausgleichsgeraden (5) berechnet.

$$y = a + \beta x = \cos \theta = a + \beta\gamma_{LV} = a - b\gamma_{LV}, \quad (5)$$

mit den Konstanten a und β

$$\beta = \frac{n \sum \cos \theta_i \gamma_{LV_i} - \sum \cos \theta_i \sum \gamma_{LV_i}}{n \sum \gamma_{LV_i}^2 - (\sum \gamma_{LV_i})^2}, \quad (6)$$

$$a = \frac{\sum \cos \theta_i}{n} - \beta \frac{\sum \gamma_{LV_i}}{n}. \quad (7)$$

Für die kritische Oberflächenspannung ergibt sich mit den Konstanten der Ausgleichsgeraden:

$$\gamma_c = - \frac{1 - a}{\beta} [\text{mN m}^{-1}]. \quad (8)$$

4.2. Bestimmung des Tiltwinkels

Der Tiltwinkel der orientierten LC-Matrix wurde im Amplival-Mikroskop nach dem konoskopischen Verfahren bestimmt [16, 17].

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt und lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

- Die Hubgeschwindigkeit – mit der bei sonstigen konstanten Parametern die Schichtdicke bestimmt wird – hat keinen Einfluß auf γ_c .
- Durch Variation des Comonomeren im MSA-Copolymeren bei konstanter Aminkomponente wird die Oberflächenspannung nicht charakteristisch verändert (γ_c -Werte von 25 ... 27,5 mN m⁻¹).
- Die mit Polyimiden beschichteten Substrate haben die gleiche Oberflächenspannung wie die analogen polyamidbeschichteten Substrate.
- Im Gegensatz zu den mit C-600 beschichteten Substraten ist die Oberflächenspannung γ_c bei polymerbeschichteten Substraten temperaturunabhängig.
- Für eine 0,04%ige C-600-Lösung ist die Abhängigkeit des Anstieges b der Zisman-Geraden von der Hubgeschwindigkeit und Anzahl der Tauchungen deutlich sichtbar (vgl. Abb. 3).
- Für die erprobten Polymerlösungen ist ein Einfluß der Hubgeschwindigkeit auch unter Berücksichtigung von Konzentrationsvarianten auf b nicht ersichtlich (vgl. Abb. 2).

Folgende Erklärung ist für dieses Phänomen der unterschiedlichen Abhängigkeit des Anstieges b der Zisman-Geraden für Monomere (Organosilane) und Polymere (modifizierte MSA-Copolymere) von der Hubgeschwindigkeit denkbar:

Berücksichtigt man die Gleichungen

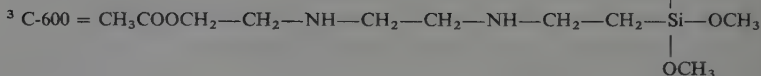
$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Youngsche Gleichung} \quad (9)$$

$$\cos \theta = a - b\gamma_{LV} \quad (4)$$

$$\gamma_c \triangleq \gamma_{sv} = \gamma_{sv}^p + \gamma_{sv}^d \quad \text{für } \theta = 0 \quad (1)$$

Tabelle 1. Oberflächenspannung γ_c der polymerbeschichteten Substrate

Copolymer	addiertes RNH ₂ bzw. ROH	Hub [cm/min]	γ_c bei 25 °C [mN m ⁻¹]	γ_c bei 80 °C [mN m ⁻¹]
MSA/St ¹	Butylamin	18	27	
		1	27	27
		10 (4)	27,5	
	Anilin	18	25	
		1	25	25
		10 (4)		
	Aminosäure (I)	18	25	
		1	25	26
		10	24,5	
MSA/Iso	I	1	27,5	26,5
MSA/P	I	1	25	25,5
MSA/Vac	I	1	27	26,5
MSA/St	I (Imid)	1	26,5	26,5
	Anilin (Imid)	1	24,5	26
MSA/St	Butylamin	1	27	27
	Cyclohexylamin	1	25	24,5
	Dodecylamin	1	24	24,5
	Octadecylamin	1	24	25
MSA/St	Dodecylalkohol	1	21	21
	Octadecylalkohol	1	22	22,5
C-600 ^{2,3}		18	27	21,5
		1	27	21
		10 (4)	27,5	21

¹ s. Abb. 2² s. Abb. 3Tabelle 2. Einfluß der Anzahl der Tauchungen auf φ , γ_c und b für C-600 beschichtete Substrate^{1, 2, 3}

Hub [cm/min]	Anzahl der Tauchungen	γ_c [mN m ⁻¹]	$b \cdot 10^{-3}$ [mN m ⁻¹]	φ
1	1	27,2	1,3	1,4°
	2	27,2	4,0	1,4 ... 30°
	4	28,1	6,4	2,1 ... 50°

¹ als LC wurde SLF 104 A verwendet² adäquate Ergebnisse gelten auch für E5, Mi5, Mi24³ b wurde nach Gl. (6) und γ_c nach Gl. (8) berechnet

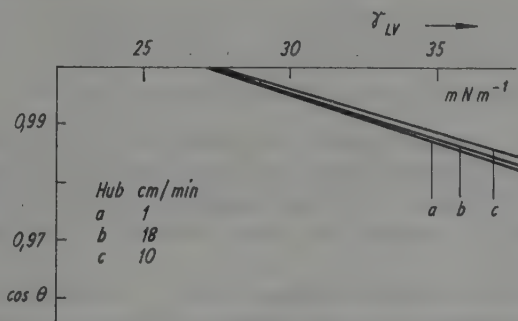


Abb. 2. Zisman Gerade MSA/St + Butylamin (0,04%)

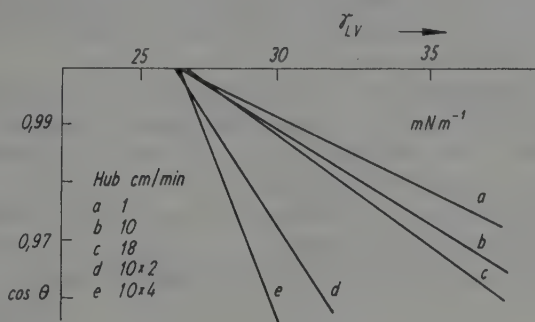


Abb. 3. Zisman Gerade C-600 (0,04%)

und setzt weiter voraus, daß sich an der fest-flüssig Grenzfläche bei jedem Meßwert θ die Grenzflächenspannung γ_{SL} additiv aus $\gamma_{SL}^d + \gamma_{SL}^p$ zusammensetzt

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SL}^d + \gamma_{SL}^p \quad (10)$$

und in die Zisman-Gleichung nun das Produkt

$$b\gamma_{SL} = b(\gamma_{SL}^p + \gamma_{SL}^d)$$

eingeht, so erkennt man, daß auf Grund der Unbestimmtheit von $\gamma_{SL}^p + \gamma_{SL}^d$ auch b unterschiedliche Werte annehmen kann. Die experimentelle Beobachtung, daß bei konstanter Substratoberfläche und gleichem $\cos \theta$ unterschiedliche b -Werte erhalten werden (vgl. Abb. 3)

$$\cos \theta_{const. \gamma_{LV}} = \gamma_{sv_{const.}} - \gamma_{SL} \quad (11)$$

zeigt deutlich, daß sich $|\gamma_{SL}|$ geändert hat.

Somit ist $b = f(\gamma_{SL})$.

Unter der Voraussetzung von Gl. (3), und daß sich beim Aufziehen dünner Filme aus Lösungen auf Substratoberflächen primär der polare Anteil der Grenzflächenspannung γ_{SL} durch die Anordnung (Orientierung) der Moleküle beeinflusst wird –

wogegen der dispersive Anteil von γ_{SL} weitestgehend konstant ist – kann b als Funktion des polaren Anteils der Grenzflächenspannung γ_{SL} aufgefaßt werden.

$$b = f(\gamma_{SL}^p). \quad (12)$$

Auf die Ergebnisse der Tab. 1 übertragen bedeutet dies, daß bei dickeren aufgetragenen Schichten – durch Variation der Hubgeschwindigkeit oder Mehrfachauchungen – monomerer Substanzen (z. B. C-600) auf Grund der nun größeren Anordnungsmöglichkeiten der Monomeren auf der Oberfläche der polare Anteil für die Grenzflächenspannung γ_{SL} verändert wird.

Bei Applikation polymerer Orientierungsschichten wird die Grenzflächenspannung γ_{SL} (γ_{SL} zwischen γ_{SV} der Oberfläche und γ_{LV} einer Flüssigkeit – so auch $\gamma_{LV(LC)}$) durch die verwendete Technologie (Hub, Mehrfachauchungen, Konzentrationserhöhung) nicht so stark beeinflusst. Dies ist verständlich, da die Anordnungsmöglichkeiten (Orientierungsmöglichkeiten) eines polymeren Stoffes gegenüber einzelnen Molekülen (Monomeren bzw. Oligomeren) eingeschränkt ist.

Da bei Variation der Hubgeschwindigkeit oder Mehrfachauchungen sich γ_C als eine Konstante erweist, kann unsere Beobachtung – die Änderung des Tiltwinkels φ der LC auf organosilanbeschichteten Substraten (Tab. 2) – nicht mit den Modellen von GREAGH, KAHN und PORTE erklärt werden [vgl. 6–8].

Der Tiltwinkel wird von uns nach den Ergebnissen der Tab. 2 als eine Funktion des Anstieges b der Zisman-Geradengleichung angesehen.

Ausgehend von Gl. (12) kann nun folgende Abhängigkeit abgeleitet werden:

$$\varphi = f(\gamma_{SL}^p)$$

Der Tiltwinkel φ ist bei konstantem γ_C -Wert eine Funktion – insbesondere des polaren Anteiles – der Grenzflächenspannung γ_{SL} .

Schrifttum

- [1] HEILMEIER, G. H., L. A. ZANONI und L. BARTON: Proc. IEEE **56** (1968) 1162.
- [2] SCHATZ, M., und W. HELFRICH: Appl. Phys. Lett. **18** (1971) 127.
- [3] EIDENSCHINK, R.: Chemie in unserer Zeit **18** (5) (1984) 168.
- [4] CLARK, N. A., und S. T. LAGERWALL: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 899.
- [5] ILLGEN, C., H. OBERNIK, A. SEEBOTH und N. WECHE: WP 294148/6 VEB WFB (DDR) 4, 9, 1986.
- [6] GREAGH, L. T., und A. R. KMETZ: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **24** (1973) 59.
- [7] KAHN, F. J., G. N. TAYLOR und H. SCHONHORN: Proc. IEEE **61** (1973) 823.
- [8] PORTE, G.: J. Phys. **37** (1976) 1245.
- [9] HALLER, J.: Appl. Phys. Lett. **24** (1974) 349.
- [10] UCHIDA, T., K. ISHIKAWA und M. WADA: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **60** (1980) 37.
- [11] NEAMURA, S.: J. Appl. Phys. **51** (1980) 6149.
- [12] BERREMAN, D. W.: Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 1683.
- [13] SEEBOTH, A.: J. Inf. Rec. Mater. **15** (3) (1987) 197.
- [14] ROY, S. C.: The Canadian Journal of Chemical Engineering **49** (1971) 583.
- [15] ZISMAN, W. A.: Adv. Chem. **43** (1964) 1.
- [16] CROSSLAND, W. A.: J. Phys. D: Appl. Phys. **9** (1976) 2001.
- [17] HAUCK, G., L. KOMITOV, A. DERZHANSKI und H. D. KOSWIG: Cryst. Res. Technol. **17** (1982) 865.

Technische Universität Budapest, Lehrstuhl für Chemische Technologie (Ungarn)

Pyrolyse von leichten Kohlenwasserstoffen im Wasserstoff-plasmastrahl

Von P. Steingaszner und I. Szebényi¹

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Dezember 1987)

Abstract

The role of plasma hydrogen and effects of the chemical constitution of the reacting hydrocarbons on yields of product components during high temperature—very short contact time hydrocarbon plasma jet pyrolysis was investigated. By using deuterium as plasma gas it was shown that atomic and molecular hydrogen interact with hydrocarbon species and how chemical constitution influences yields. No structural isomerization was found under the reaction conditions investigated.

In den letzten Jahrzehnten blieb Acetylen – trotz starkem Rückgang der Nachfrage – noch immer eines der wichtigsten Rohstoffe der chemischen Industrie und ist in einigen Anwendungen, z. B. als Schweißgas unersetzlich [1].

Acetylen wird neben dem Karbidverfahren aus Kohlenwasserstoffen mit regenerativen Verfahren [2], mit partieller Oxydation [3] oder mit dem Electrocrackingverfahren [4] hergestellt, wobei bei dem letztgenannten Verfahren ein Produktgas anfällt welches auch Ethylen, etwa im Verhältnis 0,5 zu 1 bezogen auf Acetylen, enthält.

Die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen verläuft in stark endothermen Reaktionen. Wird die notwendige Wärmemenge in Form von elektrisch erhitztem, teils dissoziiertem Wasserstoff zugeführt, wie im industriell erprobten Wasserstoffplasmaverfahren [5], werden um 20% höhere C₂-Ausbeuten erreicht, wobei das Verhältnis Ethylen zu Acetylen auf etwa 1:1 erhöht werden kann [6].

Abgesehen von einer Arbeit einer der Verfasser (STEINGASZNER et al. [7]) ist keine Veröffentlichung bekannt, welche die Rolle des dissoziierten Wasserstoffes, die Reaktionswege und den Effekt der chemischen Konstitution der Ausgangsprodukte an Hand von Versuchsdaten zeigen würde. Unsere Zielsetzung war, diese Zusammenhänge zu untersuchen.

1. Die C₁-C₂-Kohlenwasserstoffe

Experimentelles

Die in Anwesenheit eines Wasserstoffplasmas ablaufenden Kohlenwasserstoffreaktionen wurden in einer kontinuierlichen Laboratoriumsanlage von einer elektrischen Bruttoleistung von 5 kW untersucht. Methan, Ethan, Ethylen und Acetylen,

¹ P. STEINGASZNER und I. SZEBÉNYI, Technische Universität Budapest, Lehrstuhl für Chemische Technologie, H-1521 Budapest, Budafoki-út 8, Ungarn.

alle über 99,9% rein, wurden als Ausgangsprodukte verwendet. Das Verhältnis Wasserstoff-Kohlenstoff im Reaktor wurde bei 13 gehalten¹. Alle Versuche wurden bei 1 bar Reaktordruck gefahren. Die Temperatur des Reaktors wurde durch Regelung der elektrischen Leistung des Plasmagenerators eingestellt.

Temperaturen des aus dem Plasmagenerator austretenden Wasserstoffstromes wurden an Hand von Enthalpiebilanzen laut Richtlinien eines ASTM-Standards [8] berechnet. Reaktortemperaturen wurden ebenfalls rechnerisch ermittelt.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde gaschromatographisch bestimmt. Umsatzgrad (Konversion) des Ausgangsproduktes, sowie Bildungsselektivität

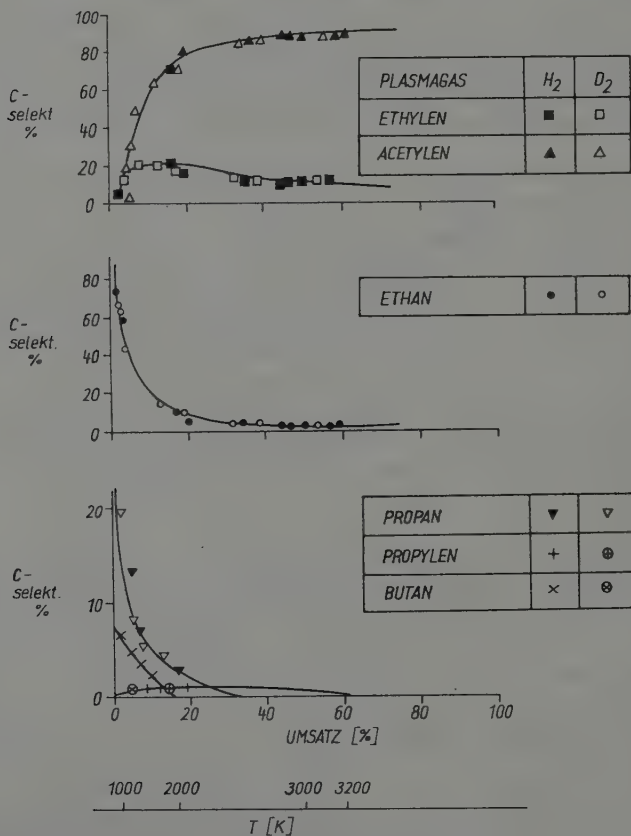


Abb. 1. Umsatz von Methan im H₂(D₂)-Plasmastrahl. Selektivitätswerte bzw. adiabatische Mischtemperatur in Funktion des Umsatzes

¹ Die Raumgeschwindigkeit wurde auf 50000 Vol/Vol. h eingestellt.

täten der Reaktionsproduktkomponenten (Masse von Kohlenstoff in einer beliebigen Produktkomponente auf den Kohlenstoffgehalt des umgesetzten Anteiles der Ausgangskomponente bezogen, in %) wurden aus den Analysedaten berechnet.

In einigen Versuchen wurde an Stelle von Wasserstoff Deuterium als Plasmagas verwendet. Zur Bestimmung der Deuteriumverteilung in den einzelnen Kohlenwasserstoffkomponenten im Reaktionsprodukt wurden in einzelnen Fällen die chromatographischen Peaks massenspektrometrisch untersucht.

In den folgenden Abschnitten werden die Bildungsselektivitäten (in den Diagrammen als C-[Kohlenstoff]-Selektivitäten) der einzelnen Produktkohlenwasserstoffen in Funktion des Umsatzgrades des entsprechenden Ausgangskohlenwasserstoffes graphisch geschildert; die berechneten Reaktortemperaturen (in den Diagrammen als adiabatische Mischtemperaturen) werden unterhalb der Umsatzordinate gezeigt.

Weitere Einzelheiten bezüglich der experimentellen Technik befinden sich in [7].

V Versuchsergebnisse

Methan

Resultate der mit Methan im Wasserstoff-, bzw. Deuteriumplasma durchgeführten Versuche sind in Abb. 1 in Form von Kohlenstoffselektivitäten bezüglich der einzelnen

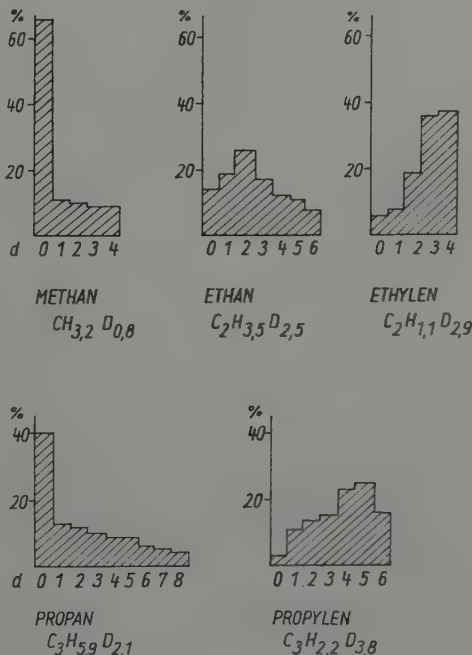


Abb. 2. Durchschnittlicher Deuteriumgehalt und -verteilung in den Hauptprodukten der Methanpyrolyse im Deuterium-Plasmastrahl

Produktkomponenten in Funktion des Methanumsatzgrades geschildert. Bei kleinem Umsatzungsgrad wird hauptsächlich Ethan, in geringeren Mengen Propan und Butan gebildet. Die Selektivitäten der Bildung dieser gesättigten Komponenten fallen mit steigendem Umsetzungsgrad stark ab, zur gleichen Zeit steigt die Bildung der ungesättigten Verbindungen Ethylen und Acetylen. Das Ethylen erreicht bei einem Methanumsatzgrad von etwa 10% den Höchstwert von etwa 20% und fällt bei höherem Umsatz zu etwa 10% zurück. Die Hauptkomponente bei Umsätzen über 5% ist Ace-

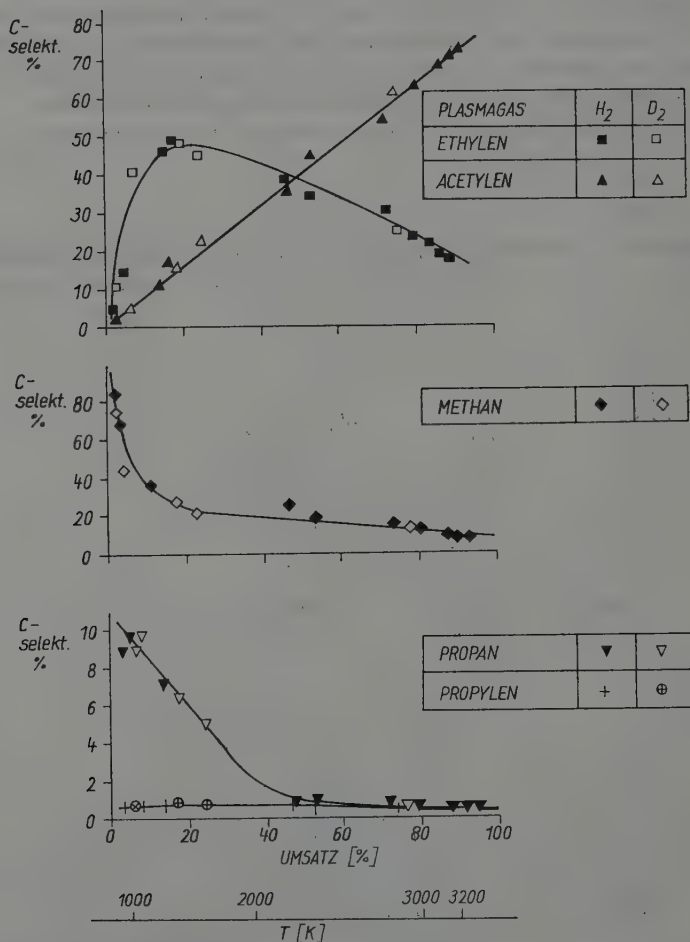


Abb. 3. Umsatz von Äthan im H₂(D₂)-Plasmastrahl. Bildungsselektivitätswerte und adiabatische Mischtemperatur in Funktion des Ethanumsatzes

tylen. Die Temperatur oberhalb welcher sich hauptsächlich Acetylen bildet liegt bei etwa 1200 K.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die Verwendung von Deuterium an Stelle von Wasserstoff als Plasmagas die Ergebnisse nicht beeinflusst, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß hier kein Isotopeneffekt vorliegt.

In Abb. 2 ist die Isotopenverteilung der im Deuteriumplasmastrahl aus Methan entstandenen Produktkohlenwasserstoffe dargestellt. Sämtliche Produkte und auch das nicht umgesetzte Methan weisen hohe Deuteriumgehalte auf, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß der dissoziierte Wasserstoff (bzw. Deuterium) nicht nur als Wärmeträger wirkt, sondern daß er in den zu stabilen Endprodukten führenden Reaktionen als Reaktand teilnimmt.

Ethan

Ergebnisse der Versuche sind aus Abb. 3 ersichtlich. Bei kleinem Umsatzgrad entsteht hauptsächlich Methan, daneben Propan, und bei sehr kleinen Umsätzen wesentliche Mengen von n-Butan. Der zu Acetylen umgesetzte Anteil des eingesetzten Ethans wächst proportional zum Umsatzgrad des Einsatzproduktes. Die Bildungsselektivität

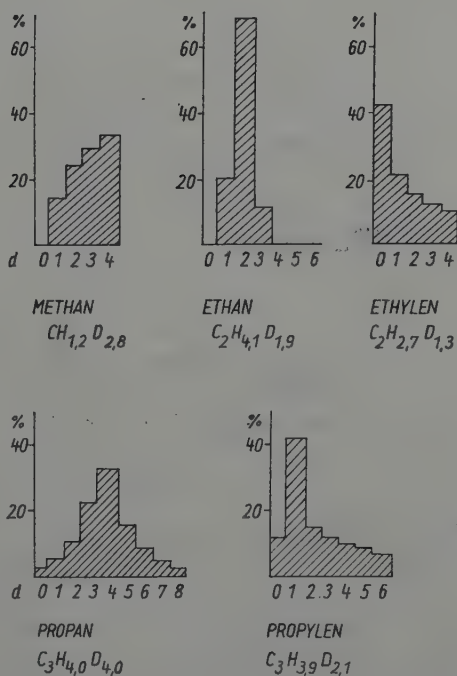


Abb. 4. Durchschnittlicher Deuteriumgehalt und -verteilung in den Hauptprodukten der Ethanpyrolyse im Deuterium-Plasmastrahl

für Äthylen erreicht den Höchstwert von etwa 50% bei einem Umsatz von etwa 10%, jedoch ist die hier beobachtete Bildungselektivität mehr als doppelt so hoch als bei Methan. Bei einem Umsatzgrad von 80% beträgt die Selektivität der Acetylenbildung etwa 65% und wächst bei einer Konversion um 100% auf etwa 75%, wobei die Methan- bzw. Ethylenselektivität auf Werte unterhalb von 10 bzw. 20% sinkt.

Versuche mit Deuterium als Plasmagas zeigten, daß sämtliche Produkte der Ethanpyrolyse einen hohen Deuteriumgehalt aufwiesen, s. Abb. 4.

Ethylen

Die Versuchsergebnisse der Plasmapyrolyse von Ethylen sind in Abb. 5 zusammengefaßt.

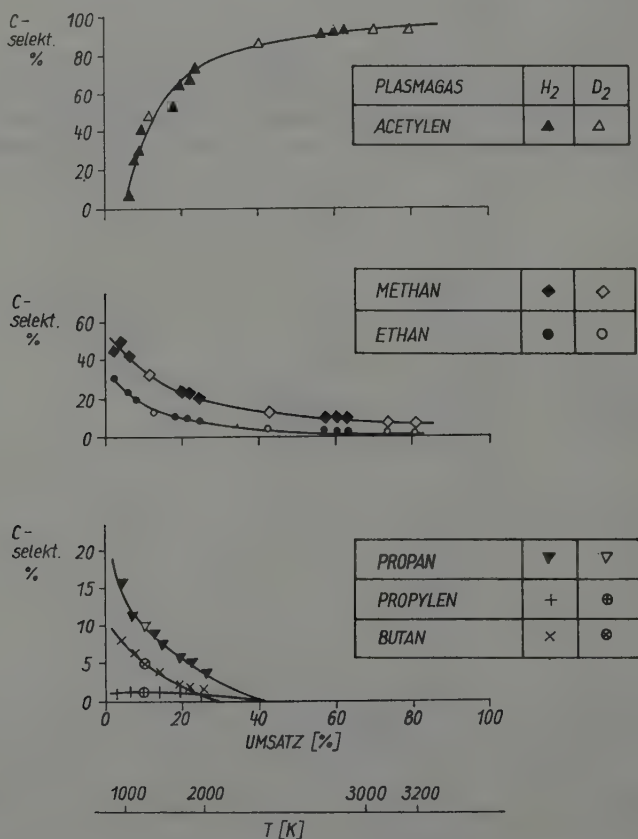


Abb. 5. Umsatz von Ethylen im H₂(D₂)-Plasmastrahl. Bildungselektivitätswerte und adiabatische Mischtemperaturen in Funktion des Ethylenumsatzes

Bei einem Umsatz von einigen Prozenten reagiert etwa die Hälfte des umgesetzten Ethylens zu Methan, 20 ... 30% zu Ethan, 15 ... 20% bzw. 5 ... 10% zu Propan und Butan; Acetylen ist nur in Spuren vorhanden. Die Bildungsselektivität des Acetylens steigt mit wachsendem Ethylenumsatz stark an; bei 100%igem Umsatz kann etwa 95% des eingesetzten Ethylens zu Acetylen umgewandelt werden, der Rest fällt als Methan an. Höhere Kohlenwasserstoffe sind bei dem vollständigen Umsatz praktisch nicht anwesend.

Die durchschnittlichen Deuteriumverteilungen der bei der Pyrolyse von Ethylen im Deuteriumplasmastrahl entstandenen Verbindungen sind in Abb. 6 dargestellt. Bemerkenswert ist, daß das entstandene Methan hauptsächlich aus hochdeutierten Spezies besteht, und daß alle entstandenen Reaktionsprodukte – Ethan, Propan und Propylen – hochdeutiert sind, und auch das nicht umgesetzte Ethylen zum Teil aus deuterierten Ethylenmolekülen besteht.

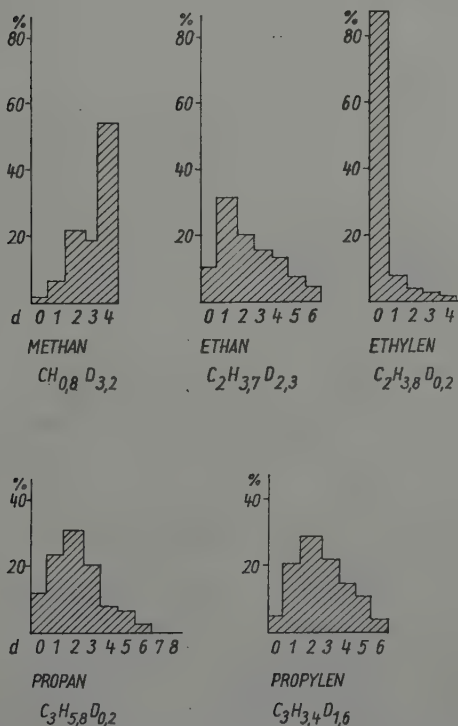


Abb. 6. Durchschnittlicher Deuteriumgehalt und -verteilung in den Hauptprodukten der Ethylenpyrolyse im Deuterium-Plasmastrahl

Acetylen

Versuchsergebnisse sind aus Abb. 7 ersichtlich. Merkwürdig ist, daß der Umsatz von Acetylen auch bei der höchsten erreichten Temperatur von 3400 K kaum die 10%-Grenze überschreitet, wogegen Verbindungen von höherem Wasserstoffgehalt bei dieser Temperatur vollkommen umgesetzt werden. Bei Umsätzen um 1% entstehen Methan zu 50, Ethylen zu 30, Ethan zu 15 und Propan zu 5%. Bei höheren Umsätzen wird Ethylen zum Hauptprodukt (etwa 80% bei 10%igem Umsatz) und es entstehen etwa 20% Methan. Die Konzentrationen der anderen Kohlenwasserstoffe liegen unter 1%.

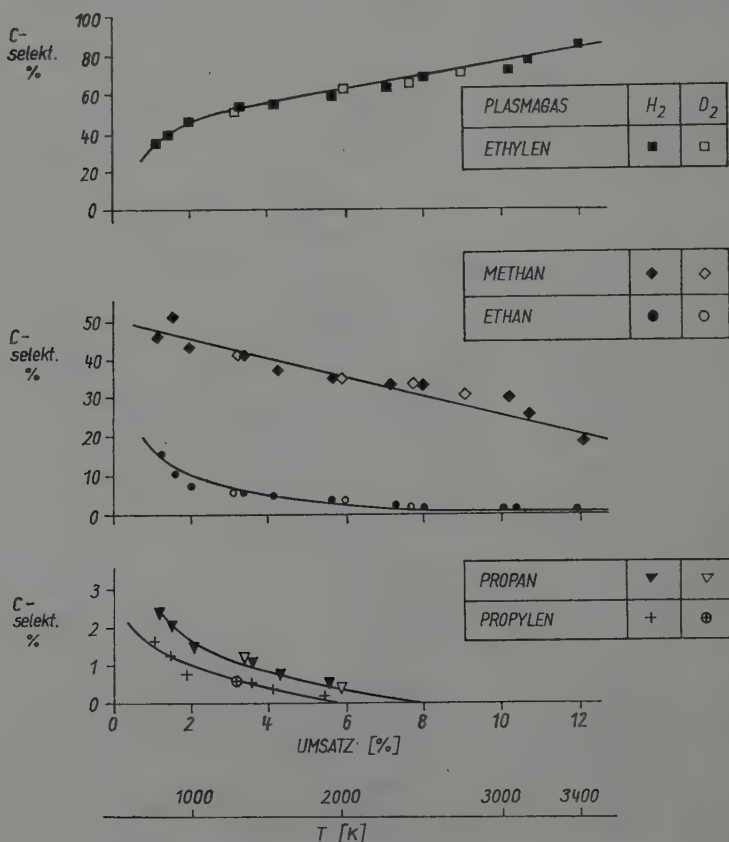


Abb. 7. Umsatz von Acetylen im $H_2(D_2)$ -Plasmastrahl. Selektivitätswerte bzw. adiabatische Mischtemperaturen in Funktion des Umsatzgrades

Abbildung 8 zeigt die durchschnittliche Deuteriumverteilung in den Produkten. Alle Reaktionsprodukte enthalten beträchtlich viel Deuterium, das als Ausgangsprodukt verwendete Acetylen dagegen Deuterium nur in Spuren.

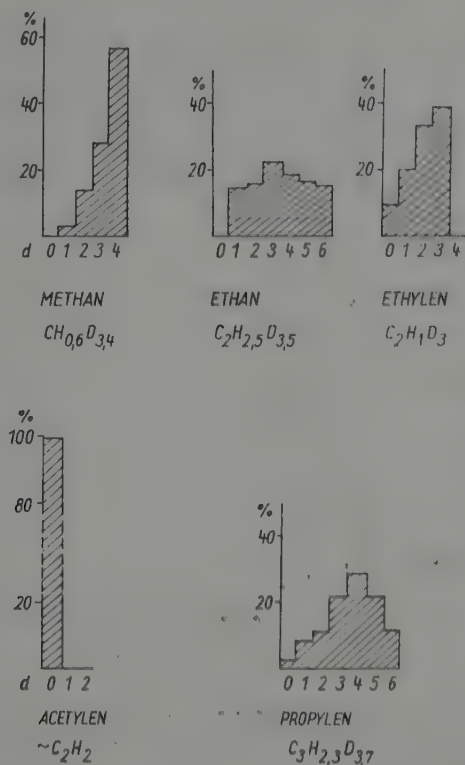


Abb. 8. Durchschnittlicher Deuteriumgehalt und -verteilung in den Hauptprodukten der Acetylenpyrolyse im Deuterium-Plasmastrahl

2. Propan, Propylen, Butane

Experimentelles

Die selbe Versuchstechnik wurde verwendet wie in Teil I, mit der Ausnahme, daß im Fall von Verbindungen, die bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur flüssig sind, die Einspeisung durch einen elektrisch beheizten Verdampfer stattfand.

Die Reinheit der verwendeten Kohlenwasserstoffe war wie folgt: Propan 93,0% (mit 2,4% Ethan, 2,7, bzw. 1,9% Iso-, bzw. Normalbutan), Propylen 99,93%, Normalbutan 99,56%, Isobutan 99,5%.

Einige Versuche mit Propan und Propylen wurden auch mit Deuterium als Plasma-
gas durchgeführt.

V Versuchsergebnisse

Propan

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 9 dargestellt. Das Diagramm zeigt, daß im gesamten Umsatzgradintervall nur ein geringer Anteil des Propans zu Methan umgesetzt wird. Bei kleinen Umsatzgraden ist die Bildung von Ethan und Butan dominierend, wobei sich Ethylen, Methan und Propylen nur in geringem Maß bilden. Die Ethylenbildung wächst mit steigendem Umsatz an und erreicht ein Maximum von etwa

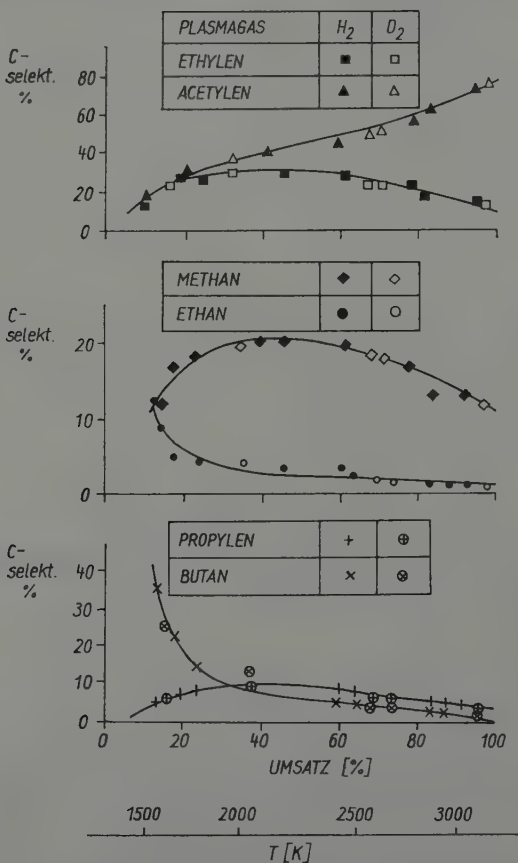


Abb. 9. Umsatz von Propan in H₂(D₂)-Plasmastrahl. Bildungsselektivitätswerte und adiabatische Mischtemperaturen in Funktion des Propanumsatzes

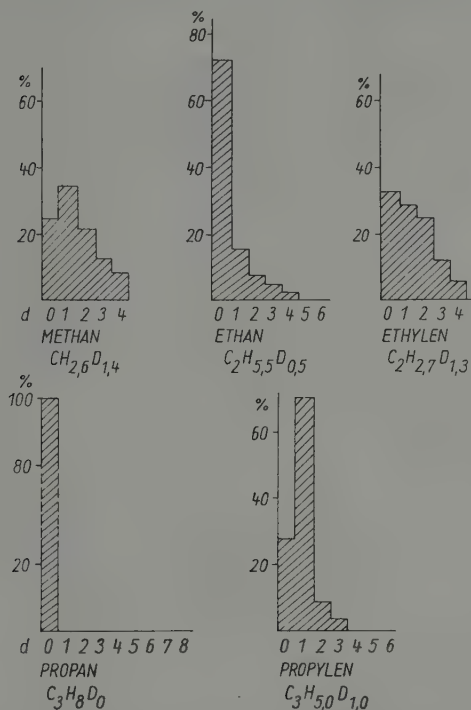


Abb. 10. Durchschnittlicher Deuteriumgehalt und -verteilung in den Hauptprodukten der Propanpyrolyse im Deuterium-Plasmastrahl

26% bei einem Umsatz von 40%, wonach sie bei einem Umsatz von 100% auf einen Wert von etwa 10% zurückfällt. Bei diesen Reaktionsbedingungen ist Acetylen das Hauptprodukt und es entstehen noch etwa 10% Methan. Höhere Kohlenwasserstoffe sind dabei nur in sehr kleinen Konzentrationen anwesend.

Die durchschnittlichen Deuteriumverteilungen Hauptprodukte der Propanpyrolyse im Deuteriumplasmastrahl sind in Abb. 10 geschildert; alle Produktkomponenten enthalten beträchtliche Mengen von Deuterium.

Propylen

Versuchsergebnisse sind in Abb. 11 geschildert. Bei Umsätzen unterhalb von 5% entstehen Ethylen, Methan, Ethan, Propan und Butan. Die Bildungsselektivitäten dieser Verbindungen liegen bei 53, 25, 25, 10 und 5%. Acetylen entsteht nur bei Umsätzen über 5%. Bei 100%igem Propylenumsatz entstehen etwa 90% Acetylen und je 5% Methan und Ethylen.

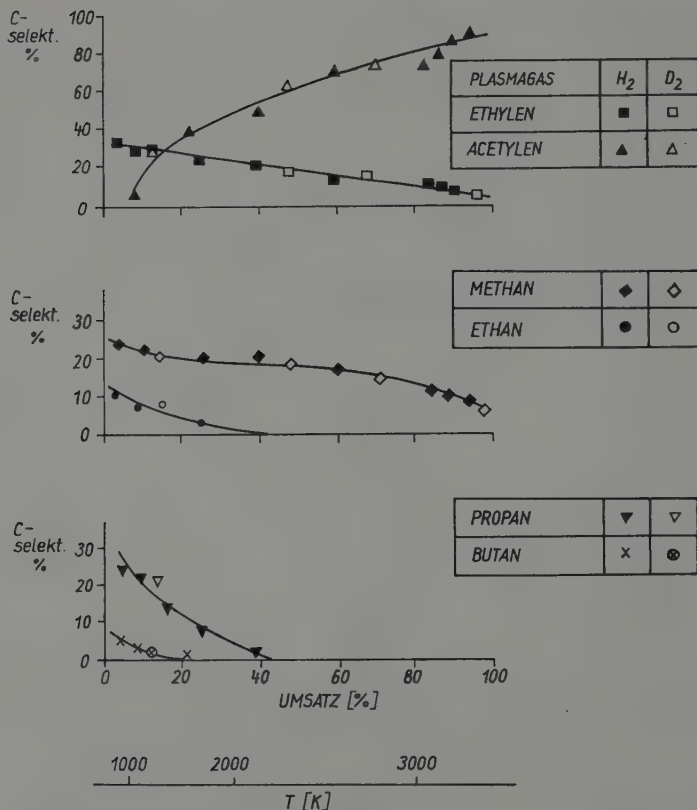


Abb. 11. Umsatz von Propylen im H₂(D₂)-Plasmastrahl. Bildungsselektivitätswerte und adiabatische Mischtemperatur in Funktion des Propylenumsatzes

Was die Deuteriumverteilung in den Produkten der Propylenpyrolyse betrifft, sind in sämtlichen entstandenen Produkten deutliche Konzentrationen von Deuterium, jedoch ist das nicht-umgesetzte Propylen praktisch deuteriumfrei (Abb. 12).

Normalbutan, Isobutan

Versuchsergebnisse für Normal-, bzw. Isobutan sind in den Abb. 13 und 14 dargestellt.

Der Vergleich zeigt, daß Normalbutan zu Ethylen mit viel größerer Selektivität umgesetzt wird, als das Isobutan. Ähnlicherweise entsteht mehr Ethan und Propan aus Normalbutan als aus Isobutan, dagegen ist die Acetylselektivität etwas höher und ein größerer Anteil des Ausgangsproduktes wird zu Methan umgesetzt im Fall von Isobutan.

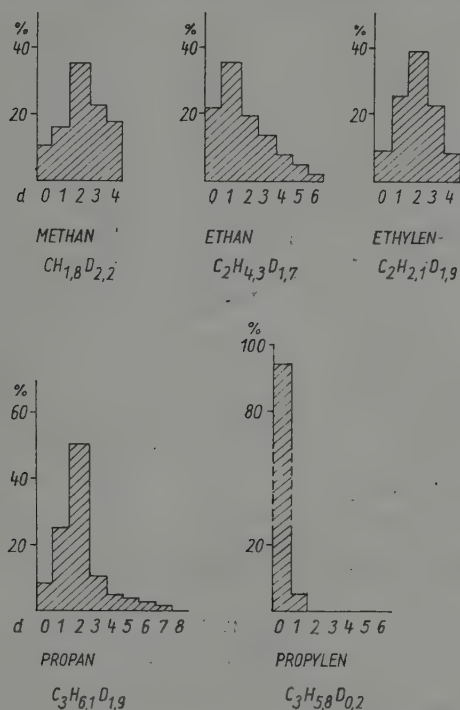


Abb. 12. Durchschnittlicher Deuteriumgehalt und -verteilung in den Hauptprodukten der Propylenpyrolyse im Deuterium-Plasmastrahl

Das Propylen entsteht etwa in derselben Menge aus beiden Kohlenwasserstoffen.

Interessant ist, daß bei der Plasmapyrolyse von Normalbutan kein Isobutan entsteht und verkehrt, daß bei der Pyrolyse von Isobutan kein Normalbutan entsteht, also findet bei der Plasmapyrolyse von Kohlenwasserstoffen keine Isomerisierung statt.

Die Unterschiede zwischen den Bildungsselektivitäten von Methan, Ethan, Ethylen, Propylen und Propan sind in Abb. 15 verglichen.

Diskussion

Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffplasmastrahl und den Kohlenwasserstoffen

Versuche, die mit reinem Wasserstoff als Plasmagas durchgeführt werden, geben natürlich keine Auskunft darüber, ob irgendeine Reaktion zwischen dem Plasmawasserstoff und den eingesetzten Kohlenwasserstoffen, oder den Zwischenproduktradikalen

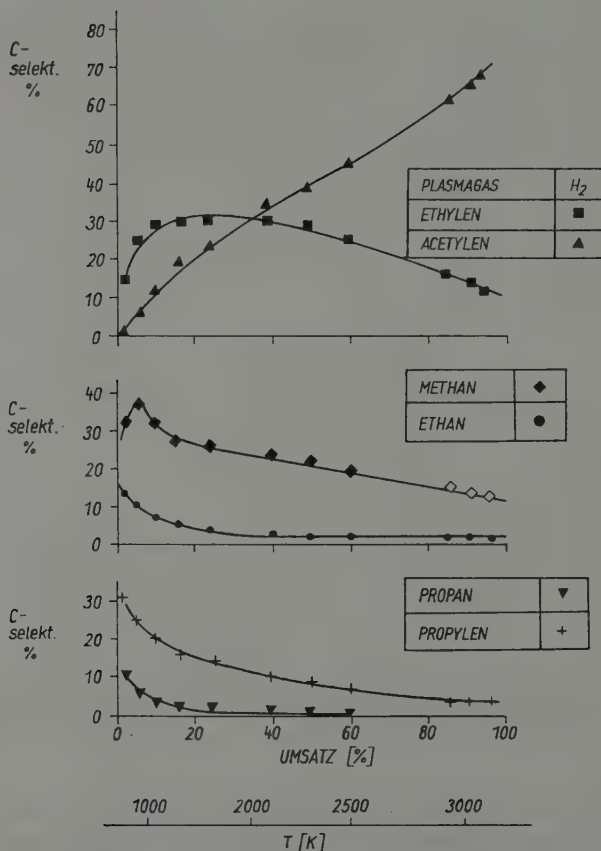


Abb. 13. Umsatz von Normalbutan im H₂-Plasmastrahl. Bildungsselektivitätswerte und adiabatische Mischtemperatur in Funktion des Normalbutanumsatzes

auftritt. Da das gewünschte Hauptprodukt – das Acetylen – ein Wasserstoff/Kohlenstoffverhältnis von 1 : 1 besitzt, die Ausgangskohlenwasserstoffe dagegen immer ein höheres, wird in den bisherigen Veröffentlichungen meist angenommen, daß lediglich durch die hohe Plasmatemperatur zuerst eine Fragmentierung zu Radikalen erfolgt, und daß sich an diesen Schritt Additions-, Eliminierungs- und Dehydrierungsprozesse anschließen. Eine Reaktion zwischen Plasmagas und Kohlenwasserstoffen wird dabei nicht angenommen.

Die im Deuteriumplasmastrahl mit den C₁–C₃-Kohlenwasserstoffen durchgeführten Versuche zeigten, daß in allen entstandenen Produktkomponenten ein wesentlicher Teil des aus dem Einsatzkohlenwasserstoff stammenden Wasserstoffes durch

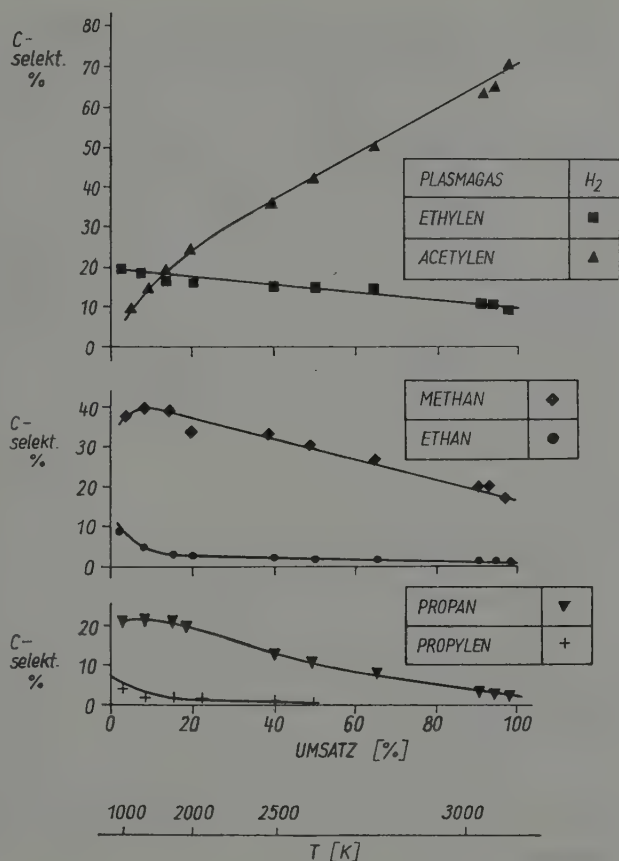


Abb. 14. Umsatz von Isobutan im H₂-Plasmastrahl. Bildungsselektivitätswerte und adiabatische Mischtemperatur in Funktion des Isobutanumsatzes

Deuterium ersetzt wurde. Dieser Befund widerlegt eindeutig die bisherigen Interpretationen.

Vermutlich werden bei dem Zusammentreffen von Wasserstoffplasmastrahl und Kohlenwasserstoffdämpfen durch die im Wasserstoffplasmastrahl vorhandenen Wasserstoffatome durch Atomabstraktion oder Anlagerung Radikalreaktionen initiiert. In Folgeschritten reagieren die so entstandenen Kohlenwasserstoffradikale miteinander oder mit atomarem oder molekularem Wasserstoff. Die Stabilisierung der Radikale erfolgt durch Fragmentierung, Disproportionierung und durch eine Wasserstoffabstraktion aus den Ausgangsmolekülen, wodurch aus den letzteren neue Radikale gebildet und Kettenreaktionen eingeleitet werden.

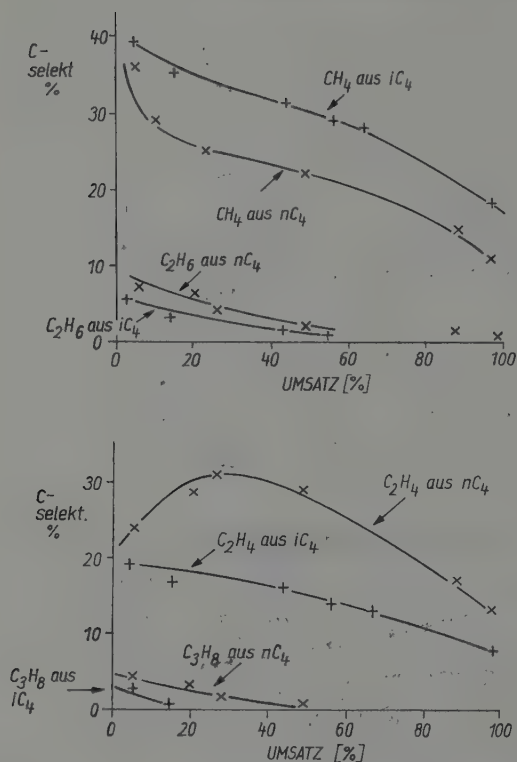


Abb. 15. Pyrolyse von Normal- und Isobutan im Wasserstoffplasmastrahl. Vergleich der Bildungsselektivitäten

Die in dieser Veröffentlichung geschilderten Versuche mit Deuterium als Plasmagas brachten erstmalig den experimentellen Beweis, daß die Atome und Moleküle des Plasmastrahls nicht nur als Wärmeträger wirken, sondern daß sie an den Reaktionen teilnehmen, also Reaktanden sind.

Reaktionswege

Die bei der Plasmapyrolyse von Kohlenwasserstoffen ablaufenden chemischen Reaktionen sind äußerst komplex. Die Ergebnisse sind sowohl von der chemischen Konstitution, vom Molekulargewicht, Sättigungsgrad, Verzweigungsgrad, als auch von den Reaktionsparametern, wie Temperatur und Verweilzeit abhängig.

Es wurde experimentell gefunden, daß den thermodynamischen Erwartungen entsprechend bei den Temperaturen der Plasmapyrolyse die beständigste Komponente – das Acetylen – wird bei den höchsten Temperaturen kaum zersetzt und das unzer-

setzte Acetylen reagiert mit dem Plasmawasserstoff (Deuterium) nicht. Auch aus allen anderen Kohlenwasserstoffen wird bei höheren Umsatzraten und hohen Temperaturen Acetylen, als Hauptkomponente gebildet.

Interessant ist, daß im Plasmastrahl nicht nur Abbau-, sondern auch zu höheren Kohlenwasserstoffen führende Aufbaureaktionen stattfinden können. Wird Methan als Ausgangsmaterial eingesetzt, erfolgen Aufbaureaktionen, die zu den ungesättigten Verbindungen Ethylen und Acetylen führen; werden Kohlenwasserstoffe von höherer Kohlenstoffatomzahl eingesetzt, entstehen, besonders bei kleinen Umsatzraten höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Butan aus Propan.

Paraffine mit verzweigtem Kohlenstoffgerüst ergeben andere Produktverteilung, als die geradkettigen. Aus Normalbutan entsteht viel mehr Propan, Ethan und Ethylen, als aus Isobutan, dagegen ergibt Isobutan mehr Acetylen.

Versuche mit den Butanisomeren zeigten, daß unter den Bedingungen der Plasma-pyrolyse keine Isomerisierung stattfindet.

Schrifttum

- [1] LEFEVBRE, G., und T. NODARI: *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **38** (1983) 387.
- [2] KUNUGI, T., T. TAMURA und T. NAITO: *Chem. Eng. Progress* **58** (1961) 11, 43.
- [3] SITTING, M.: *Hydrocarbon Processing* **41** (1962) 3, 177.
- [4] MÜLLER, R., und G. KASKE: *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie* **37** (1984) 149.
- [5] GLADISCH, H.: *Chem.-Ing.-Techn.* **41** (1969) 204.
- [6] MÜLLER, R., L. KERKER, G. PROSS und C. PEUKERT: 8th International Symposium on Plasma Chemistry, 1987, Tokyo. *Symposium Proceedings*, p. 660.
- [7] STEINGASZNER, P., L. VAJTA, E. DUDÁS und I. SZEBÉNYI: *Acta Chim., Budapest* **100** (1979) 1, 391.
- [8] Tentative Method of Measuring Plasma Arc Gas Enthalpy by Energy Balance. ASTM Designation E 341-68T. American Society for Testing Materials. Washington D.C., USA.

Physikalisch-Technisches Institut der Akademie der Wissenschaften der DDR, Jena

On Spontaneous Potential Oscillations and Formation of Structures During the Outer-Currentless Dissolution of Copper in Sulfuric Acid Solutions of Potassium Dichromate

By J. M. Köhler, A. Wiegand and A. Lerm¹

With 4 Figures

(Received 13th August 1987)

Zusammenfassung

Bei der Auflösung dünner Kupferfilme in schwefelsauren Kaliumdichromatlösungen tritt ein oszillierendes Ruhepotential auf. Es bilden sich spontan periodische Ätzstrukturen, wenn die Kupferoberflächen in einer chloridionenhaltigen Lösung vorbehandelt werden. Die Auflösung des Kupfers wird durch die Bildung von Cu(I)-chlorokomplexen beschleunigt, wobei angenommen wird, daß die Cu(I)-komplexe als chromatreduzierende Spezies fungieren. Die Konservierung dissipativer Strukturen kommt dadurch zustande, daß während der oszillierenden Kupferauflösung die Randbereiche der ätzenden Areale durch Abdiffusion an Chloridionen verarmen.

Introduction

Results of OSTWALD, BONHOEFFER, FRANCK et al. show that electrode oscillations possess the same characteristics as physical, biological and other chemical oscillations [1–5]. Studying the dissolution of copper in sulfuric acid-chromate solutions we observed an oscillating open-circuit potential, and under certain conditions periodical etching structures.

Oscillating phenomena were already observed in similar systems: In mixing Cu(II)-sulfate and potassium chromate solutions precipitates appeared periodically [6–7]. Oscillating open-circuit potentials of cobalt were stated in chromium(VI)-oxide containing hydrochloric acid [5]. Electrochemical oscillations are known on copper electrodes in sulfate solutions [8–10].

Non-monotonous current-voltage characteristics, as copper may exhibit as well in alkaline as in acid solutions [11, 12], are a prerequisite for electrochemical oscillations. Therefore it is not surprising to find similar oscillations as observed with cobalt.

Experimental

Thin copper films (8 µm) prepared by high-rate sputtering and patterned photolithographically forming either dots of copper of different size or differently sized windows in a photoresist film over the complete copper films were used as samples after activating the copper surface in hydrochloric acid and thiourea.

The electrochemical measurements were carried out with the potentiostat P.S. 4 and the variator P.V. 3 (MEINSBERG) and the saturated Ag/AgCl-electrode as reference.

¹ M. KÖHLER, A. WIEGAND und A. LERM, Physikalisch-Technisches Institut der AdW der DDR, Helmholtzweg 4, Jena, DDR-6900.

The depth profile was registered with the electrical stylus instrument ME 10 (CARL ZEISS JENA). Auger-electron spectra were taken with a VARIAN Auger electron spectrometer.

Results

Spontaneous oscillations of the open-circuit potential were observed at copper electrodes at room temperature in solutions of 0.2 to 0.4 M potassium dichromate and 1.8 to 4 M sulfuric acid (Fig. 1). The oscillating frequency increases with increasing temperature, increasing convection in the solution, and decreasing content of sulfuric acid. Anodic etching tests in these solutions show that Cu(0) and Cr(VI) form Cu(II).

Information about the electrochemical partial processes are supplied by cyclic voltammograms, galvanostatic tests, and varying the size and position of the etching areas. The respective current density-potential curves for 4 different potential sweep rates in a certain solution are plotted in Fig. 2. At potentials a little below the open-circuit potential the current at the copper electrode varies only weakly with the potential and is very small. Therefore, it seems that in this region neither greater anodic nor cathodic partial currents flow. In the region of the oscillating open-circuit potential the current-voltage characteristic decreases to a minimum. In the neighbourhood of this minimum a high cathodic partial current must flow. Above this minimum the current-voltage characteristic increases rapidly. This increase must be caused by a rapid intensifying anodic partial current. The steep slope of the characteristic in the intersection point with the abscissa is due to compensation of a high anodic partial current by a high cathodic partial current.

The position of the minimum is dependent on the potential sweep rate V_u , the higher V_u , the higher the potential of the current minimum. This V_u -dependence weakens by increasing the chromate concentration. This is a reference to the fact that the reduction of chromate is the electrode reaction determining the current minimum.

Cathodic galvanostatic tests showed a retarding influence on this partial process already at relatively low current densities. Anodic etching tests, however, showed that under anodic charge a relatively high cathodic partial current flows which refers to

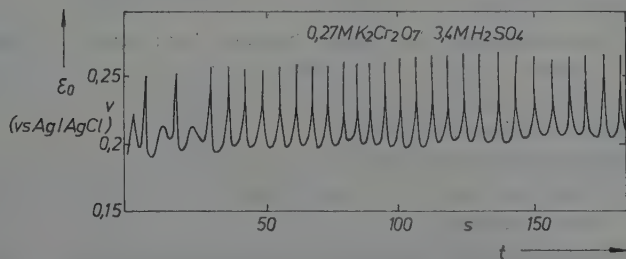


Fig. 1. Oscillating open-circuit potential of copper after immersing in sulfuric acid chromate solution

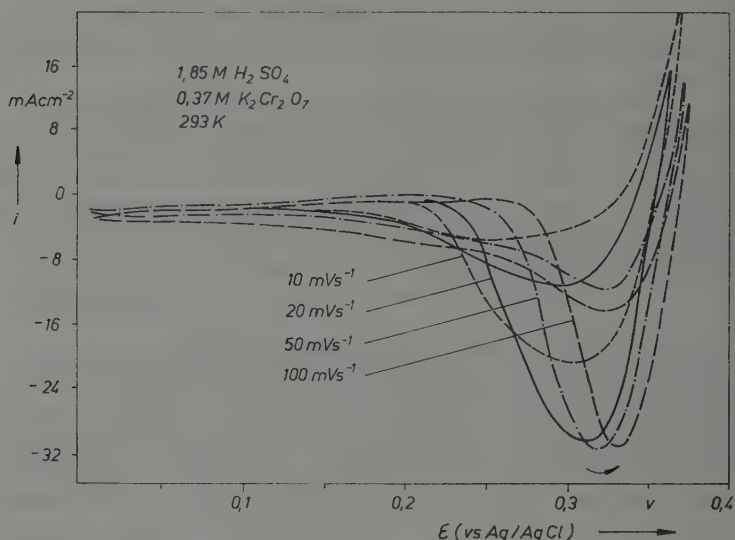


Fig. 2. Cyclic voltammograms of copper in 0.37 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ containing solutions of 1.85 M sulfuric acid

a special dependence of the cathodic partial process on the anodic one. The relatively high position of the open-circuit potential of the copper could have further causes beside the direct influence of the chromate reduction. Potential measurements in alcoholic solutions of varying water content showed that this potential depends relatively strongly on the water concentration.

The open-circuit potential of the copper electrode is strongly influenced by chloride ions. At chloride concentrations above 0.01 M the spontaneous oscillations disappear and the potential decreases with increasing chloride concentration in a manner corresponding to an electrode reaction where two chloride ions participate.

The addition of chloride ions also effects the rate of the dissolution process. With potential oscillations disappearing the etching becomes homogeneous in time and areas. Chloride ions accelerate the dissolution process not only by influencing the anodic partial process but also no retarding of the cathodic partial process was observed in galvanostatic tests with addition of 0.03 M Cl^- .

Spontaneous formation of structures was observed immersing by copper samples in chloride free sulfuric acid chromate solutions after pretreating them in chloride containing solutions. These structures were relatively regular, nearly concentric circles with the most advanced etching in the centre when horizontally immersed in 0.3 M potassium dichromate and 3 M sulfuric acid after pretreatment in CuCl_2 -solutions (Fig. 3). In the same solution vertically immersed samples show the most advanced

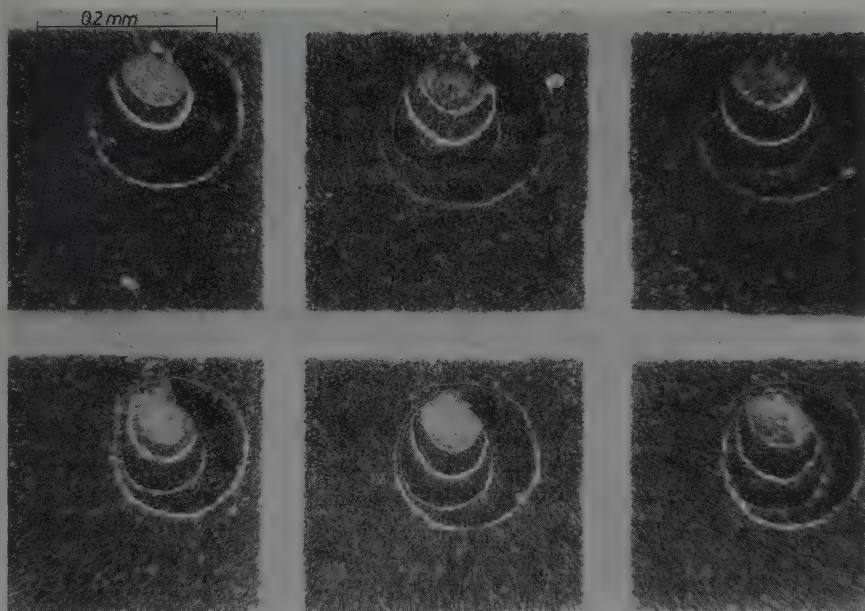


Fig. 3. In horizontal position etched copper dots after pretreatment in CuCl_2 -solution (interrupted etching in $0.3 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$)

etching in the bottom area, and the rapidly etching area decreases from top to bottom (Fig. 4).

The relationship between the formed structures and the oscillations of the open-circuit potential was established by monitoring the potentials during etching and a following comparison of the potential-time curves with the etch profiles. During the induction period a relatively large copper area is attacked. After the induction period, at the beginning of the oscillations a successive decrease of the rapidly etching areas begins. The etch profiles show an increase in etch depth with progressing cycle number. The stepwise contraction of the rapidly etching area is accompanied by a formation of grooves. Steps and grooves have a size of about 0.1 to $1 \mu\text{m}$ in dependence on the actual parameters. In an uninterrupted etching process the more slowly progressing copper dissolution in the region of the formed structures may lead to latticed remnant structures.

Examples only partially treated in CuCl_2 -solutions showed the rapid etching only in the pretreated areas. Inclining these samples during the etching process allowed to observe the slow flowing of a viscous film on the copper surface. Areas covered by this film show an essentially higher etching rate than neighbouring areas. After interrupting the etching process these areas show a much higher reflection.

By Auger electron spectroscopic measurements of samples with spontaneous formed structures chlorine, oxygen, and in less amount sulfur, but no chromium were detected.



Fig. 4. Spontaneously formed structures during etching of a perpendicular oriented sample (interrupted etching in 0.3 M $K_2Cr_2O_7$ /3 M H_2SO_4)

Discussion

The over-all reaction of copper dissolution leads to the formation of Cu^{2+} and to the reduction of Cr(VI) to Cr(III). The electrode processes, however, do not represent a simple superposition of these electrochemical partial processes, but are of a complex nature.

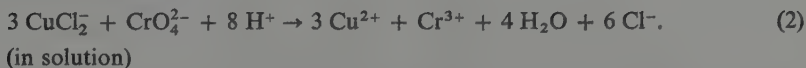
Because of the shape of the cyclovoltammogram and the special dependence of the cathodic on the anodic partial process may be concluded that in this case the passivation of the metal is not the primary cause for the oscillations. The non-monotonous current-voltage characteristic is rather the consequence of an intensifying cathodic partial process only after beginning of the anodic partial process.

The dependence of the oscillation frequency on the convection, the dependence of the potential of the current minimum on V_u and the dependence of the latter on the chromate concentration refer to the essential role of transport processes. This does not concern the cathodic partial process only, but also, at least periodically, the anodic, because a polishing effect was observed at rapid etching areas. Since the relatively high dissolution rates cause a considerable consumption of water for the solvation of Cu^{2+} and Cr^{3+} at the electrode surface a shortage of water at the electrode surface is to take into consideration in analogy to the anodic copper dissolution [11, 12]. This water deficiency would explain the relatively high position of the open-circuit potential of copper without considering a direct influence of chromate.

The origin of oscillation may be explained by an alternating potential dominance of the cathodic and the anodic partial process, resp.: A positive feed-back prevails during the potential increasing phase and leads to the potential maximum. A negative feed-back prevails during the potential decreasing phase and leads to the broad potential minimum. These observations agree with the concept of antagonistic feed-backs in oscillating systems [5]. The formation of the water deficient surface film could be understood as a process with a fast positive feed-back as long as a sufficient concentration of Cr(VI) is present at the electrode surface: Cr(VI) and Cu(I) react to Cr(III) and Cu(II). At the beginning only a small part of Cu(II) reacts with the electrode to form Cu(I) anew. The most part diffuses into solution. But there an accelerated enrichment of Cu(II) is to assume, when the permeability of the near electrode solution is lowered by increasing water deficiency. Perhaps the tendency of chromate(VI) to form aggregated ions contributes to the decreasing permeability. These autocatalytic processes break down, when the most part of Cr(VI) available in the near electrode solution is reduced, and further supply from bulk solutions is hindered by the lowered solution permeability. The following prevailing of anodic partial process is due to the deficiency of Cr(VI). The prevailing Cu(II) formation causes a falling electrode potential. The resulting low intensity of both partial processes is evident in experiments. Hence the near electrode solution becomes more permeable by solvation of metal ions. The diffusion of solvated metal ions into the solution represents a typical process with a slow negative feed-back, because the solvation and diffusion lower the concentration in the near-electrode solution. The resulting oscillation over-all reaction can be understood by the superposition of process with the autocatalytic redox process.

The strong influence of this the chloride ions on the electrode process must be caused by their great coordinating power. Since no chromium was detected with Auger measurements on the rapidly etching regions on the copper surface, we suppose that the promoting influence of the chloride ions is effected rather by formation of chloro-complexes of copper than of chromium. As is well known Cu(I) forms stable chloro-complexes, the smallest of which dominate already at concentrations of 0.01 M Cl⁻ in comparison with Cu(II) in the anodic copper dissolution [13–15].

Probably also in chromate containing solutions Cu(I)-chlorocomplexes are formed in presence of chloride at the electrode surface, which only as dissolved species are oxidized by chromate. The Cu²⁺-ions formed in this process may diffuse as well into the solution as to the electrode surface, where they may be reduced to Cu(I)-chloro-complexes and by that accelerate the Cu(I)-formation:



In presence of chloride ions the supposed redox-reaction between chromate and Cu(I) would be shifted by the formation of soluble Cu(I)-chlorocomplexes from the elec-

trode surface into the interior of the solution. In that way the acceleration of the cathodic process by chloride ions becomes also understandable. The observed viscous layer on the electrode surface is possibly that area in which the chromate reacts with the Cu(I)-chlorocomplexes.

The formation of structures is conceivable in the following way: The pretreatment in CuCl_2 -solutions leads to the formation of a CuCl -film on the copper surface. This film may supply in chloride-free solutions chloride ions for the formation of Cu(I)-chlorocomplexes. The viscous layer over the copper surface formed by the dissolution process during the induction period impedes the diffusion of chloride from the near-electrode area. The chloride, released by oxidation from the Cu(I)-complexes, may therefore diffuse back to the metal surface, and form Cu(I)-complexes anew. Only at the edge of the rapidly etching area the chloride ions diffuse away because of the higher permeability of the near-electrode solution. Therefore, the rapid etching area is reduced from cycle to cycle. A decreased diffusion inhibition at the edge of rapid etching areas may explain the formation of the observed grooves, since deficiency effects have less influence in edge regions at high reaction rates because of the more suitable diffusion conditions. The irregular structure of vertically etched samples results from a reaction-induced convection of the near-electrode solution.

The observed conserved structures reflect a pattern of concentration waves with the feature of a dissipative structure. Such patterns were predicted by theoretical investigations on electrochemical oscillators [16]. The simple process of diminution of etching areas leads to the fixed representation of the dissipative concentration pattern in the form of the observed etching structures.

We suppose that further investigations in the field of spontaneous formation of etching structures at metal film may contribute not only to a general understanding of the spontaneous formation of structures, but also to the solution of problems of corrosion and of patterning in microfabrication.

References

- [1] OSTWALD, W.: *Z. phys. Chemie* **35** (1900) 204.
- [2] BONHOEFFER, K. F., V. HAASE and G. LANGHAMMER: *Z. Elektrochem.* **52** (1948) 60.
- [3] FRANCK, U. F., and R. FITZHUGH: *Z. Elektrochem.* **65** (1961) 165.
- [4] DEGN, H.: *Trans. Faraday Soc.* **64** (1968) 1348.
- [5] FRANCK, U. F.: *Angew. Chem.* **90** (1978) 1.
- [6] LIESEGANG, H.: *Z. phys. Chemie* **23** (1897) 365.
- [7] MORSE, H. W.: *J. Phys. Chem.* **34** (1930) 1554.
- [8] GORSKI, J., and A. L. KAWCZYNSKI: *Polish J. Chem.* **58** (1984) 847.
- [9] KAWCZYNSKI, A. L., M. PRZASNYSKI and B. BARANOWSKI: *J. electroanal. Chem.* **179** (1984) 285.
- [10] WESSLER, G. R., V. S. KRYLOV, P. SCHWARZ and H. LINDE: *Elektrokhimiya* **22** (1986) 623.
- [11] KISS, L., M. L. VARSANYI and A. BOSQUEZ: *Magy. Kem. Foly.* **87** (1981) 504.
- [12] KISS, L., A. BOSQUEZ and M. L. VARSANYI: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **108** (1981) 369.
- [13] BACARELLA, A. L., and J. C. GRIESS JR.: *J. electrochem. Soc.* **120** (1973) 459.
- [14] TURNER, M., and P. A. BROOK: *Corros. Sci.* **13** (1973) 973.
- [15] BRAUN, M., and K. NOBE: *J. electrochem. Soc.* **126** (1979) 1666.
- [16] JORNE, J.: *Electrochim. Acta* **28** (1983) 1713.

Department of Chemistry, University of North Bengal, West Bengal and Department of Chemistry, University of Kalyani (India)

The Kinetics of Formation and Dissociation of Ferroin in Dimethylformamide + Water Mixtures

By C. C. Deb, D. K. Hazra¹ and S. C. Lahiri²

With 3 Tables

(Received 4th December 1986;
in rev. version 12th August 1987)

Abstract

The kinetics of formation and dissociation of the ferroin (FePhen_3^{2+}) in dimethylformamide (dmf) + water mixtures (0–100%) have been studied. The rate of formation of FePhen_3^{2+} has been found to be first order with respect to $[\text{Fe}^{2+}]$ at a constant $[\text{H}^+]$ and in excess of 1,10 phenanthroline (phen). The apparent pseudounimolecular rate of formation at a definite concentrations of Fe^{2+} , H^+ and phen has been found to increase with dmf-concentration upto 80% v/v of dmf beyond which the overall rate constant falls markedly. The energy of activation for the formation of FePhen_3^{2+} has been found to be 42.93 kJoules in water.

FePhen_3^{2+} is quite stable in neutral solutions upto 60% v/v of dmf, beyond which dissociation of the complex has been observed. The dissociation of FePhen_3^{2+} is first order in presence and absence of added $[\text{H}^+]$.

Significant changes in the range of decomposition have been observed at high percentages of dmf indicating probable exchange of Phen by dmf.

The enthalpy of activation for the decomposition is high and changes slightly with solvent composition indicating that the rupture of the Fe–N bond is the rate determining step.

Introduction

The kinetics of formation and particularly dissociation of ferroin in aqueous solutions had been extensively studied by KOLTHOFF et al. [1] and others [2–7]. But the solvent effects on the reaction rates of the complex have been relatively little studied though VAN METER et al. [6] and BLANDAMER et al. [7] studied the rates of dissociation and the rates of racemization of ferroin in several solvents. The variation of solvents are known to have profound effects on the rates and mechanism of reactions and these considerations led us to study the rates of formation and dissociation of ferroin in water + dmf mixtures (0–100%) in presence and absence of HClO_4 which we report in this communication.

¹ C. C. DEB and D. K. HAZRA, Department of Chemistry, University of North Bengal, Darjeeling-734430, West Bengal, India.

² S. C. LAHIRI, Department of Chemistry, University of Kalyani, Kalyani-741235, India.

Experimental

The tris (1,10-phenanthroline) iron(II) perchlorate was prepared following DWYER and MCKENZIE [8] and its purity was checked by microanalysis. The experimental details are exactly similar to those described in an earlier communication [9].

The measurements were made at 510 nm using a Beckman DU2 Spectrophotometer maintained at 298 K.

For proper comparison of reaction rates, the concentrations of Fe^{2+} ($1.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) and 1,10-Phenanthroline ($7.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) were kept constant. The optimum concentrations of H^+ ion were kept at 0.9 mol dm^{-3} and 0.22 mol dm^{-3} for the measurements of the rates of formation and dissociation of ferroin respectively. All other terms have their usual significance [9].

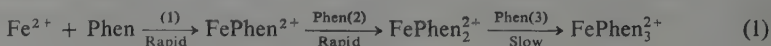
The thermodynamic parameters were determined from the measurements of rate constants at three different temperatures.

Results and Discussion

Rates of formation of Ferroin

Some typical results in mixed solvents are given in Table 1. The plots of $\log \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t}$ against time show that the pseudo first order rate constant for the formation of ferroin at a fixed concentration of Fe^{2+} ion is dependent on the ionic strength and on the concentrations of H^+ ion and ligand.

Following BAXENDALE et al. [10], KOLTHOFF and co-workers [1] also suggest that the formation of ferroin involves the following steps:



The overall reaction



has been suggested to be one of the fourth order. Moreover, the activity coefficients of Phen H^+ used in the calculation are erroneous [11] and the reactions have been performed under conditions where complete conversion of Fe^{2+} to ferroin is not possible.

But no reaction of the order four is possible and Fe^{2+} will be converted to FePhen_3^{2+} , via FePhen^{2+} and FePhen_2^{2+} ; thus whatever may be the rate determining step, the reaction is one of second order and pseudo first order when one of the reactants is in excess. Since all the steps (1)–(3) are fast, the rate of formation cannot be determined under ordinary conditions but can be determined in presence of high concentrations of the acid [1, 9, 10]. But in presence of acid, side reactions (3) and (4) occur:



and

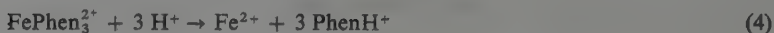


Table 1. Effect of variation of phenanthroline concentration, H^+ ion concentration and ionic strength on the rate of formation of ferroin.a) $[Fe^{2+}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[H^+] = 0.9 \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 300.5 \text{ K}$

% (v/v) of dmf	[Phen] $10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$	$k_{\text{obs}} \times 10^4 \text{ s}$
80	6.5	10.29
	7.0	18.42
	7.5	34.54

b) $[Fe^{2+}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; [Phen] = $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 300.5 \text{ K}$

% (v/v) of dmf	$[H^+] \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$	$k_{\text{obs}} \times 10^4 \text{ s}$
80	0.9	34.54
	1.01	15.35
	1.12	8.82

c) $[Fe^{2+}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; [Phen] = $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $[H^+] = 0.9 \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 300.5 \text{ K}$

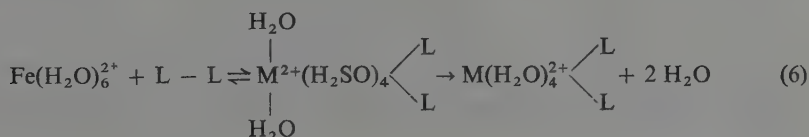
% (v/v) of dmf	$[NaClO_4] \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-1} \text{ s}$
80	0.06	8.57
	0.08	7.38
	0.10	6.42

KOLTHOFF et al. [1] like BAXENDALE et al. [10] assumed that the step (3) is rate determining without any evidence. It is to be noted that the equation derived by BAXENDALE et al. [10]

$$k_{\text{obs}} = k_f \frac{K_a^3}{(K_a + [H^+])^3} \quad (5)$$

[where K_a is the dissociation constant for the reaction (3)] is not from kinetic considerations but from equilibrium considerations. The linear variation of k_{obs} with $1/[H^+]^3$ within the small pH ranges (2.69, 2.47 and 2.29) does not necessarily mean that the third step is rate determining. It may be true even if the first step is rate determining. One can also observe a linear variation of k_{obs} with $1/[H^+]$ in the pH ranges studied. It is apparent that k_{obs} is a fraction of k_f in presence of acid which converts most of Phen into PhenH^+ [eq. (3)]. We consider the step (1) rather than step (3) to be rate determining for the following reasons:

1. The reaction involves the formation of a transition state between cation and the bidentate ligand followed by subsequent displacement of two molecules of water:



Once the reaction is initiated, the replacement of the remaining loose water molecules would be easy.

2. The works of IRVING and co-workers [12] show that 'orbital stabilization' takes place only at the third step and the third step is proceeding with a greater ease in free energy compared to the steps (1) and (2) and the result is $K_1 < K_2 < K_3$.

3. For the dissociation reaction, the step



low spin high spin

is the rate determining. The reverse step (high spin \rightarrow low spin) is accompanied by enormous decrease in enthalpy and cannot be rate determining.

4. Literature provides [13] some indirect evidences for the first step being rate determining.

For the reaction: $\text{Fe}^{2+} + \text{Phen} \rightarrow \text{FePhen}^{2+}$, we have $k_1 = 5.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ at 25°C whereas no data for the second or third step is available. Obviously, the reactions are very fast. In case of tridentate terpyridine complex (a two step process), we have

$$k_1 = 8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ at } 25^\circ\text{C for } \text{Fe}^{2+} + \text{terpy} \rightarrow \text{Fe}(\text{terpy})^{2+}$$

and

$$k_2 = 10^7 \text{ at } 5^\circ\text{C for } \text{Fe}(\text{terpy})^{2+} + \text{terpy} \rightarrow \text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}.$$

Obviously, the step (1) is the rate determining.

5. There are reports that FePhen^{2+} can be observed in solution under special circumstances [14] without FePhen_2^{2+} being detected. If the third step is rate determining, than FePhen_2^{2+} rather than FePhen^{2+} would have been detected under favourable conditions. The first order rate constant was also obtained for the $\text{Ni}^{2+} + \text{bipy} \rightarrow \text{Ni}(\text{bipy})^{2+}$ reaction when Ni^{2+} ion concentration is fairly large compared to Phen (50 : 1) [15].

The linearity of the plot of the first order rate constants at a constant H^+ ion and Fe^{2+} concentrations against [Phen] suggest that the reaction is of second order and the rate determining step is bimolecular in nature in water as well as in mixed solvents.

The rate constant (Table 2) increases with the increase in concentration of dmf at a fixed H^+ ion concentration but the overall rate constant k_f [eq. (5)] decreases. This is due to the decrease in the effective concentration of H^+ ion and lowering of pK_a of 1,10-phenanthroline [16] and consequent increase in the free [Phen]. The k -values suggest that dmf is incapable of competing with Phen at least up to 80% (v/v) beyond which the rate drops sharply.

The changes in $\log k_{\text{obs}}$ are well-correlated with the change in $1/D$ values upto about 60% v/v. But when the percentage of dmf is high, there must be a competition of Phen and dmf to enter into the co-ordination sphere of Fe^{2+} and Fe^{2+} -dmf complexation is a distinct reality which makes k_{obs} to drop sharply above 80% (v/v).

Comparison of activation energies is not possible. But the ΔH^\ddagger values ($\sim 42.9 \text{ k Joules mol}^{-1}$) in water does not compare favourably with zero activation enthalpies for the formation of ferrodien.

Table 2. Pseudo-first order rate constants k_f values and the activation parameters for the formation of ferroin complex in dmf + water media.

$[\text{Fe}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; Phenanthroline Conc. = $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$;
 $[\text{H}^+] = 0.9 \text{ mol dm}^{-3}$

% v/v of dmf	T [K]	$k_{\text{obs}} \times 10^4 \text{ s}$	$k_f \times \text{s}$	$\log 10^A$	ΔH^\ddagger [kJK ⁻¹ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [JK ⁻¹ mol ⁻¹] at 300.5 K
0	293	0.29	4.75×10^{10}	3.1	42.9	-185.60
	300.5	0.46				
	308	0.69				
20	293	1.10	2.5×10^8	3.4	30.0	-178.90
	300.5	1.72				
	308	2.55				
40	293	3.85	9.17×10^6	4.5	43.7	-159.90
	300.5	6.00				
	308	8.92				
60	293	11.51	8.87×10^5	5.2	46.0	-145.30
	300.5	16.88				
	308	25.71				
80	293	23.03	3.79×10^4	5.8	47.5	-134.30
	300.5	34.54				
	308	57.57				
90	293	6.23	-	-	-	-
100	293	4.51	-	-	-	-

The enthalpy of activation drops at 20% v/v of organic solvent, then increases. However, we are unable to measure the enthalpy values above 80% v/v organic solvents due to instant dissociation of the complex at the higher temperatures. The entropy value increases with the percentage of organic solvent.

Rate of dissociation of Ferroin

KOLTHOFF et al. [1] observed acid independence of the rate of dissociation in the range 0.005–0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄. The acid dependence had been explained in the usual way [9, 10] assuming the reaction



without any evidence of protonated species. The rate equations in presence of acid formulated by BOSOLO et al. [17] or BAXENDALE et al. [10] show only qualitative agreement and this is attributed to activity effects.

The plots of $\log (A_t - A_\infty)$ against time suggest that the rate of dissociation of ferroin is a first order reaction in presence or absence of acid.

The specific rate constant has been found to be dependent on $[\text{H}^+]$ ion concentrations (in addition to ferroin) which is also corroborated from the extensive studies of BOSOLO et al. [4, 17]. Anions and cations [3, 18] also have significant influence on reaction rates.

Table 3. Pseudo-first order rate constants and the activation parameters for the dissociation of ferroin complex in dmf + water media in absence and in presence of 0.22 mol dm^{-3} HClO_4 (given in parenthesis). Complex Conc^a = $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

% (v/v) of dmf	<i>T</i> [K]	<i>k</i> _{obs} × 10 ⁴ s	log 10 ⁴	Δ <i>H</i> ⁺ [kJK ⁻¹ mol ⁻¹]	Δ <i>S</i> ⁺ [JK ⁻¹ mol ⁻¹] at 308 K
100	303	13.8 (10.89)	11.8	37.2	-19.0
	308	24.8			
	313	45.0			
90	303	8.7 (7.02)	13.4	95.9	12.3
	308	16.4			
	313	30.6			
80	303	7.0 (5.68)	14.1	100.1	24.7
	308	13.3			
	313	24.3			
70	303	5.0 (3.70)	15.0	109.0	42.8
	308	8.6			
	313	16.1			
60	303	(3.19)			
50	303	(2.17)			
40	303	(2.17)			
30	303	(2.17)			
20	303	(2.17)			
10	303	(2.17)			
0	303	(1.79)			

The eq. (1) and (3) show that the dissociation is independent of *pH* but the dependency on *pH* arises from the eq. (3) and (4). The rate reaches almost limiting value when the acid concentrations exceeds 0.5 mol dm^{-3} .

The rates of dissociation or exchange in presence or absence of acid can be represented as

$$-\frac{d[\text{FePhen}_3^{2+}]}{dt} = k_d[\text{FePhen}_3^{2+}] \quad (9)$$

The dissociation reaction could not be carried out at very low or high concentrations of $[\text{FePhen}_3^{2+}]$ due to the limitations of measuring optical densities. Therefore, the measurements were carried using the optimum concentration of $6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$.

The *k_d* values recorded in Table 3 show that in absence of acid, $[\text{FePhen}_3^{2+}]$ is stable in water as well as in dmf + water mixtures upto 60% v/v of dmf beyond which dissociation increases rapidly. The reasons may be:

(i) dissociation of the complex due to increase in basicity with the addition of basic solvent dmf and the conversion of Fe^{2+} to Fe^{3+} ion with subsequent hydrolysis:

(ii) exchange of Phen by dmf; the plot of *k_d* vs 1/*D* show near linearity in the region 70–100% dmf. Slight deviation is observed at 90%.

However, $[\text{FePhen}_3^{2+}]$ is not stable in presence of acid due to the reactions (3) and (4). It is interesting to note that the rate of dissociation in presence of acid increase slightly with the addition of dmf, remains effectively constant upto 50% v/v and increases afterwards.

The reason for the increase in k_d with increasing dmf at a particular H^+ ion concentration may be the probable combination of H^+ ion with the highly co-ordinating dmf leading to the reduction of the acidity of the medium. The decrease in k_d would be observed if acidified dmf + H_2O mixtures remain fairly acidic but increase in k_d would be observed if the solution is almost neutral or basic in nature. The results indicate the basicity of the medium increased with the addition of dmf.

The thermodynamics of dissociation of ferroin in dmf + water mixtures (70 to 100% v/v dmf) in absence of acid are recorded in Table 3.

The values of k_d suggest exchange of Phen with dmf can be possible only at very high percentages (above 80%) and the probability is high at 100% dmf. FePhen_3^{2+} is extremely stable compared to $\text{Fe}(\text{dmf})_6^{2+}$ and the exchange reaction



is possible only under favourable condition. The results indicate that the change in dielectric constant has no specific contribution in the decomposition.

It is to be noted that the k_d value $1.79 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in $0.22 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ at 303 K obtained in the present study compares very well with the value $7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ at 298 K obtained by BOSOLO and co-workers.

The observed dissociations or exchange kinetics follow either a dissociative or interchange mechanism similar to those suggested by GILLARD et al. [19] and described earlier [9]. The approach of solvents and bond-rupture are the major process in the formation of the transition state.

The ΔH^\ddagger values for dissociation are highly endothermic indicating the rupture of metal-ligand bond and subsequent replacement of Phen by H_2O or dmf is difficult though the attachment of Fe with highly electronegative CO-group of dmf may decrease the enthalpy of activation. However, the observed variation of k_d , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger with [dmf] indicate that the environment external to the first co-ordination sphere is not significantly modified and observed enthalpy changes arise mainly from the structure forming entropy effect [9].

It has been found that upto 80% (v/v) dmf, there is only marginal changes in the secondary solvation shell. Beyond this region, primary solvation is likely to be affected and exchange of Phen by dmf from ferroin also takes places in this region with changes in entropy and enthalpy values.

Acknowledgement

One of the authors (C. C. D.) thanks to the U.G.C., Government of India, for award of a Junior Research Fellowship.

References

- [1] LEE, T. S., I. M. KOLTHOFF and D. L. LEUSSING: J. Amer. Chem. Soc. **70** (1948) 2348, 3596.
- [2] BOSOLO, F., J. C. HAYES and H. M. NEUMAN: J. Amer. Chem. Soc. **76** (1954) 3807.
- [3] DICKENSON, J. E., F. BOSOLO and H. M. NEUMANN: J. Amer. Chem. Soc. **79** (1957) 1286.
- [4] SEIDEN, L., F. BOSOLO and H. M. NEUMANN: J. Amer. Chem. Soc. **81** (1959) 3809.
- [5] TWIGG, M. V.: Inorg. Chim. Acta **10** (1974) 17.
- [6] VAN METER, F. M., and H. M. NEUMANN: J. Amer. Chem. Soc. **98** (1976) 1388.
- [7] BLANDAMER, M. J., J. BURGESS, S. D. COPE and T. DIGMAN: Transition Met. Chem. **9** (1984) 347.
- [8] DWYER, F. P., and H. A. MCKENZIE: Proc. Roy. Soc. N.S.W.: **81** (1947) 93.
- [9] DEB, C. C., D. K. HAZRA and S. C. LAHIRI: Z. phys. Chemie, Leipzig **267** (1986) 769.
- [10] BAXENDALE, J. H., and P. GEORGE: Trans. Farad. Soc. **46** (1950) 736.
- [11] LAHIRI, S. C., and S. ADITYA: Z. phys. Chemie (N. F.) **41** (1964) 173.
- [12] IRVING, H., and D. H. MELLOR: J. Chem. Soc. (1962) 5222, 5237.
- [13] MARTELL, A. E.: in Co-ordination Chemistry, Vol. 12, ACS Monograph 174, p. 68, 118.
- [14] KOLTHOFF, I. M., D. L. LEUSSING and T. S. LEE: J. Amer. Chem. Soc. **72** (1950) 2173.
- [15] CALDIN, E. F., and R. C. GREENWOOD: J. Chem. Soc. Faraday I. **77** (1981) 773.
- [16] DEB, C. C., D. K. HAZRA and S. C. LAHIRI: Z. phys. Chemie, Leipzig **266** (1985) 158.
- [17] BOSOLO, F., and R. G. PEARSON: Mechanism of Inorganic Reactions, Wiley, New York 1967, p. 268.
- [18] TUBINO, M., and E. J. S. VICHI: J. Chem. Soc. Dalton (1981) 1064.
- [19] GILLARD, R. D., D. W. KNIGHT and P. A. WILLIAMS: Transition Met. Chem. **5** (1980) 321.

*Laboratory of Kinetics and Catalysis, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University (Poland)
and Institute of Physical Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, Belgrade University
(Yugoslavia)*

TPD-Mass Spectroscopic Study of the Acidity of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

By M. Łaniecki¹, V. Dondur² and F. Domka¹

With 3 Figures and 2 Tables

(Received 29th October 1987)

Abstract

The acidity of thermally activated $\gamma\text{-FeOOH}$ has been studied applying temperature programmed desorption of ammonia. A TPD—mass spectroscopic studies indicated the presence of two acidic centers with the average activation energy of ammonia desorption equal 69 and 96 KJ mol^{-1} for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The energy distribution function has been calculated. The existence of the LEWIS acid centers and BRÖNSTED acid sites has been found.

Introduction

Iron oxide is a popular catalyst for the oxidative dehydrogenation of butene and water-gas shift reaction. Whereas the influence of the method of preparation on the surface area and porous structure has been extensively studied [1–4], little work has been reported on the acidic and basic properties of this oxide.

In the early infrared spectroscopic study by BLYHOLDER and RICHARDSON [5], the adsorption of water and ammonia has been reported. The formation of OH^- ions as the result of interaction of water molecules with surface O^{2-} ions has been proposed. Ammonia, on the other hand was said to be chemisorbed without dissociation but occupied the same surface sites as H_2O . It was established that physically adsorbed H_2O can be easily removed while heating but certain amount of surface OH^- (ads.) can be retained. GRIFFITHS et al. [6], studying interaction of ammonia and oxygen over ferric oxide found the presence of proton located nearly symmetrically between two surface oxide ions and in consequence the presence of strongly held surface hydroxyl groups, even after prolonged heating and evacuation.

On the other hand, BELOKOPYTKOV et al. [7] did not observe the interaction of ammonia with surface Brönsted acid sites and claimed that ammonia can be only coordinatively linked with the Lewis acid sites.

Our early studies indicated that iron oxides, prepared on different way, are capable to chemisorb pyridine and lutidine but the quantities were two orders of magnitude lower than in aluminosilicates [8]. Although the experiments with cumen cracking and dehydration of 2-propanol has been performed no distinction between BRÖNSTED and LEWIS acid sites has been made. Later works [9, 10] with iron oxide and iron-

¹ M. ŁANIECKI and F. DOMKA, Laboratory of Kinetics and Catalysis, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, 60-780 Poznań, Poland.

² V. DONDUR, Institute of Physical Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, Belgrade University, P.O. Box 550, Belgrade, Yugoslavia.

chromium oxides disclosed the existence of surface Brönsted acid sites by formation of pyridinium ions, detectable with infrared spectroscopy. The existence of the surface basic sites has been also found.

Recently HIMO and ARATA [11] indicated the influence of SO₄²⁻ ions on the enhanced catalytic activity and acidity of Fe₂O₃. They found that samples, exposed to 1 N H₂SO₄ had the acidity of 0.14 mmol g⁻¹ for $H_0 \leq -3.0$, whereas non treated Fe₂O₃ has an acidity of 0.05 mmol g⁻¹ for $H_0 \leq 4.8$ and zero for $H_0 \leq 1.5$. Similar works by TANABE and coworkers [12–15] indicated that special preparation and treatment with the diluted H₂SO₄ can form even a superacidity of iron oxide.

Whereas most of the discussed works concerned the acidity of α -Fe₂O₃, the present paper seek to contribute in elucidation of acidic properties of ferromagnetic phase of γ -Fe₂O₃.

Experimental

γ -FeOOH has been prepared by aeration of Fe(OH)₂ suspension, according to the procedure described by KRAUSE [16].

Air-dry, powdered samples of oxyhydroxide were pressed into wafers under 2×10^3 kPa. The weight of the samples was always adjusted to 14 mg.

The pressed wafers were placed on the heating pan, fixed in the high vacuum chamber and next activated at 575, 675 or 775 K under high vacuum (10^{-6} Pa) for 2 hours. Samples were heated up to indicated temperature with the rate of 2 K/min.

The relative quantity of ammonia (Messer-Griesheim-Düsseldorf) adsorbed on activated samples, kept at 375 K, was monitored by pressure drop of the gas after the admission from the reservoir of known volume and pressure. The changes of ammonia pressure were monitored with Baratron 220 BHS from MKS.

TPD experiments were performed in the high vacuum system with linear heating rate 20 K min⁻¹.

The desorbing species were continuously monitored using quadrupole mass spectrometer (QME-311, Baltzers) equipped with channel selector (PP-200, Leybold-Heraeus) and amplifier (IMG-070-Baltzers).

Thermogravimetric experiments were performed with TGS-2 thermobalance from Perkin-Elmer, in the stream of dry nitrogen.

Results and Discussion

In order to make the description of surface chemistry of thermally treated γ -FeOOH more complete, the thermogravimetric analysis has been performed. The results of this analysis are shown in Fig. 1 and Table 1.

The TG curve show the weight loss during thermal programmed activation and DTG curve reflects the weight loss as the first derivative.

The first weak minimum on DTG curve at 360 K is caused by the evolution of weakly physisorbed water. The second minimum at 530 K originate from the condensation and evolution of structural water from iron oxyhydroxide with subsequent for-

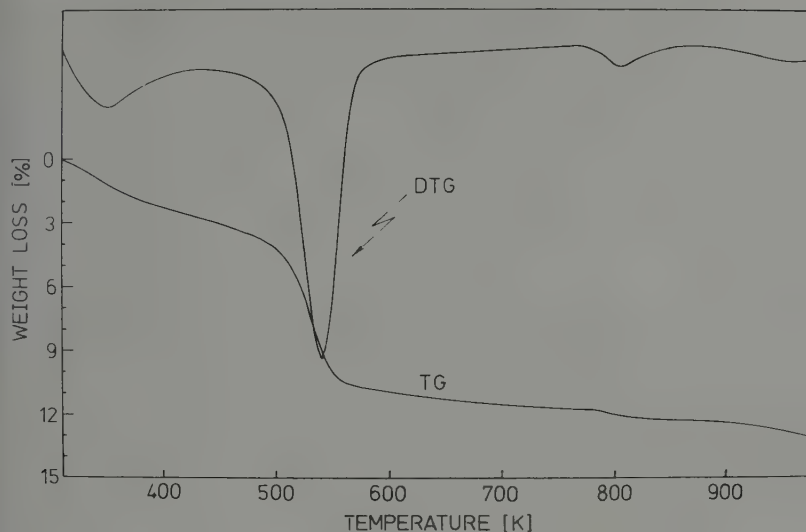
Fig. 1. DTG and TG curves of $\gamma\text{-FeOOH}$

Table 1. Characterization of samples used

Activation temperature [K]	Weight loss ¹ [%]	X-ray analysis ²	SO ₄ ²⁻ content ³ [%]	Amount of NH ₃ adsorbed ⁴ [kPa]
375	2.5	amorph.	1.56	—
475	4.3	amorph.	1.50	0.063
575	11.8	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1.12	0.091
675	12.2	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1.02	0.397
		> $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
775	12.6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.23	0.480
875	12.8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.08	—
975	12.9	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	traces	—

¹ measured by isothermal gravimetry after 2 hours at indicated temp. in air stream² after activation in air³ gravimetric method with BaCl₂⁴ expressed as a pressure drop from initial pressure of ammonia 0.5 kPa after 30 min. adsorption of ammonia at 375 K

mation of ferromagnetic spinel phase of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The existence of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ after activation at 575 K has been confirmed by X-ray analysis (see Table 1).

Further heating causes additional weight loss what does not stop at 975 K. At the same time, the X-ray analysis indicated the transformation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

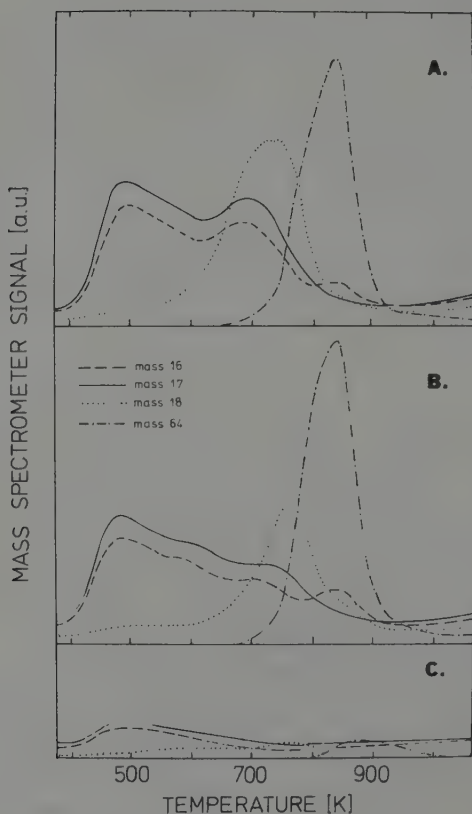


Fig. 2

TPD—mass spectra of ammonia from iron oxide activated at different temperatures

A. Activation temp.—575 K

B. Activation temp.—675 K

C. Activation temp.—775 K

A continuous weight loss up to 975 K can originate both from the evolution of small amounts of water still present as surface hydroxyls, as well as from small quantities of SO₂. It was established that a weak minimum on DTG curve at 815 K originates from the evolution of SO₂, as the effect of contamination of iron oxide with sulfates. Data of chemical analysis presented in Table 1 indicate that heating under static conditions at 775 K significantly reduces the SO₂ content and activation at 875 K practically removes all sulfate contaminations. Another confirmation for evolution of SO₂ has been found while performing TPD-mass spectroscopic measurements (see Fig. 2).

Although the presence of sulfates can be responsible for increased weight loss in the range between 775–825 K, the existence of more or less conjugated surface hydroxyl groups cannot be excluded. Data presented in Table 1 show that the total weight loss at indicated temperature originates both from the evolution of water and SO₂.

The above findings, as well as the results of catalytic activity in cumene cracking and decomposition of isopropanol [8] let us to the conclusion that remaining surface hydroxyl groups can be responsible for the acidity of studied samples.

The acidity measurements has been performed applying ammonia as adsorbate and TPD-mass spectroscopic technique. Samples activated 2 hours at indicated temperature under vacuum were kept overnight at 375 K and next ammonia from the calibrated reservoir, has been admitted. After 30 minutes of saturation with ammonia (0.5 kPa) the excess of non-reacted gas has been pumped down and temperature programmed desorption started. The temperature of saturation fixed at 375 K has been specially established at this level, because at this temperature only chemically bonded ammonia can be present on the surface of oxide.

The results of temperature programmed desorption of ammonia are shown in Fig. 2. In most of TPD measurements only masses of 16, 17, 18 and 64 were monitored up to 1075 K. The presence of other masses during TPD measurements was eliminated in additional experiments, when the masses up to 300 were monitored. Whereas mass 17 represents mainly a parent peak of ammonia and mass 16 originates from its fragmentation, masses 18 and 64 represents respectively parent peaks of water and sulfur dioxide. Because the intensity of the peak with mass 17 can be also influenced with the additional intensity originating from water fragmentation, in our considerations concerning acidity only the maxima from ammonia fragmentation (mass 16) has been applied.

Figure 2A show the typical TPD spectrum during ammonia desorption for the sample activated at 575 K.

The existence of two characteristic maxima at 495 K and 700 K originating from ammonia desorption has been found. The presence of this maxima strongly suggests the existence of at least of two acidic centers, however, the possibility of the third one can not be excluded. The existence or generation of a third center at 595 K is much more pronounced for the samples activated at 675 K (compare Fig. 2B). Because of the superposition effect the presence at the third desorption peak for samples activated at 575 K can not be easily noticed. Activation of γ -FeOOH at 775 K (Fig. 2C) reduces significantly the ability of formed iron oxide towards ammonia adsorption and in consequence the total acidity of these samples. Only a weak maximum with extended continuum appears at 500 K suggesting very much lowered acidity.

As the result of activation at temperatures higher then 675 K two effects can be expected:

- a) decreased Brönsted acidity due to the absence, or very much lowered amount of hydroxyl groups
- b) significant decrease of surface area due to the sintering effects.

Assuming that essentially only Lewis acid sites are present on the surface of iron oxide after its activation at 775 K, the observed maximum at 500 K can be assigned to the existence of this type of acid sites. The decreased surface area (see Table I) and in consequence the access of ammonia towards Lewis acid sites is reflected on the TPD

spectra with lowered intensity of desorption peak. By analogy, the appearance of maximum at ~ 500 K for samples activated at lower temperatures can be linked with the presence of Lewis acid sites.

The existence of other maximum at 700 K for samples activated at 575 and 675 K can be assigned to the presence of Brönsted acid sites. The diminishing intensity of a maximum at 700 K with increasing activation temperature strongly support this idea. A weak maximum at 595 K probably originates from ammonia desorption from weak Brönsted acid site, however it is difficult at the moment to prove it and calculate the desorption energy.

TPD spectra presented on Fig. 2A and 2B indicate for mass 16 additional maximum at 845 K. It was found in additional TPD experiments with the samples activated at 575 and 675 K but without ammonia adsorbed, that this maximum originates from oxygen evolution from the framework of iron oxide. Under experimental conditions the transformation of iron oxide into ferromagnetic phase of magnetite occurs. This has been confirmed by X-ray analysis.

At the same temperature when the maximum of oxygen evolution is observed, the appearance of the maximum with mass 64 can be noticed. Whereas for samples activated at temperatures below 775 K the relative intensity of this maximum is strong, for samples activated above this temperature the mentioned maximum practically does not exist. This indicate that at higher activation temperatures the decomposition of SO_4^{2-} ions occurs with simultaneous evolution of SO_2 . This also finds confirmation in thermogravimetric experiments and chemical analysis.

On the other hand the presence of SO_4^{2-} ions can be responsible for the existence of Brönsted acidity of iron oxide. Only in the case when desorption peak with mass 64 is observed, the maximum at 700 K originating from ammonia desorption can be noticed. It was mentioned earlier that the appearance of maximum at 700 K can only originate from the ammonia desorption from Brönsted acid sites.

These observations let us to the conclusion that the presence of SO_4^{2-} ions on the surface of iron oxide, as a contamination, can be responsible for the increased Brönsted acidity. The above findings seems to be in good agreement with the results of HIMO and ARATA [11] and TANABE et al. [12–15]. Their works clearly indicated the increased acidity of iron oxide when impregnated with diluted solutions of sulfuric acid.

In order to estimate the strength of particular acid site an attempt has been made to elucidate the activation energies of ammonia desorption. For this purpose a kinetic model of desorption process based on the energy distribution function was applied [17]. A first order reaction in independent parallel desorption processes from energetically heterogeneous centers was used. Because the typical Gaussian distribution function gave the results with significant errors, a Weibull probability function was proposed for calculations.

The computations were performed with Cyber-180 computer applying fitting programs based on analytical jacobian.

A TPD spectrum of ammonia from the sample activated at 575 K and equivalent theoretical curves based on Weibull distribution function are shown in Fig. 3. The

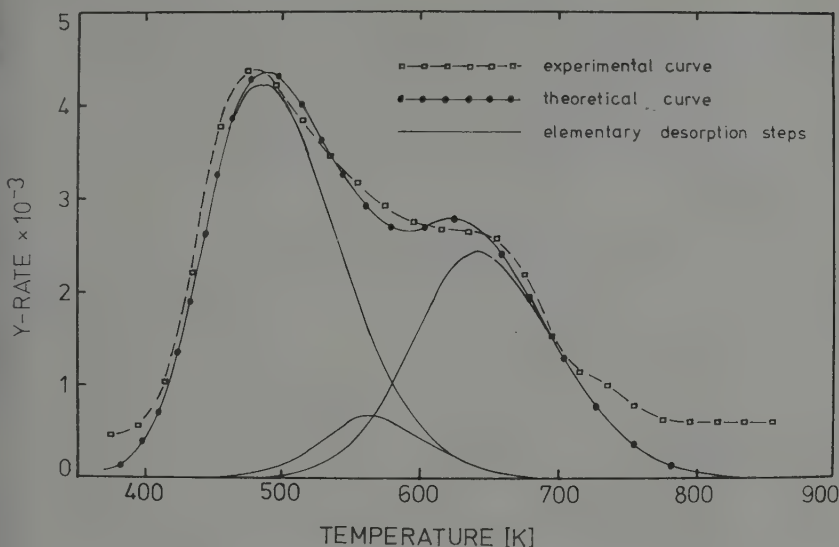


Fig. 3. Computer simulated TPD—mass spectra of ammonia from γ -FeOOH activated at 575 K

fitting of theoretical curve with the experimental results is good. For these computations the characteristic maximum at 845 K originating from oxygen evolution has been subtracted from the original TPD spectrum. Even those, the tailing effect at higher temperatures has not been eliminated. This finds the reflection in the values of mole fraction of particular center with different energie, (see Table 2) where the overall value differs from unity.

On the other hand, computer simulations allowed to confirm the possible existence of the third weak acidic center. However, fitting with only two centers and applying different distribution functions (DIRAC, GAUSS, CAUCHY, WEIBULL) usually was less successful than fitting with three centers and Weibull distribution function. The calculated activation energies of ammonia desorption are summarized in Table 2.

Table 2. Activation energy of ammonia desorption for γ -Fe₂O₃

Type of acidic center	Temp. of desorption maximum [K]	Activation energy [KJ mol ⁻¹]	Mole fraction
LEWIS	500	69.4	0.52
Probably weak BRÖNSTED	595	85.0	0.07
BRÖNSTED	700	96.0	0.32

The comparison of these values with those obtained for acidic catalysts such as morrenites, hydrogen forms of Y-zeolites or ZSM-5 [18] show that the acidity of γ -Fe₂O₃ is much weaker than for zeolites.

Considering the values of activation energies one can conclude that only weak Lewis and weak Brønsted acid sites are present on the surface of γ -Fe₂O₃.

Conclusions

The TPD-MS of ammonia from γ -Fe₂O₃ indicate the presence of at least two acidic centers: one Lewis and one Brønsted acid site. The existence of the third acidic center has been proposed on the basis of computer simulations. The activation energy of ammonia desorption from particular acidic sites were found to be 69, 85 and 96 kJ mol⁻¹, indicating that these sites both protonic and non-protonic are relatively weak when compared with very acidic zeolites. The results obtained indicate that SO₄²⁻ ions play an important role and are responsible for the enhanced acidity and existence of Brønsted acid sites in γ -Fe₂O₃.

Activation at temperatures higher than 575 K lead to the phase transformations into α -Fe₂O₃ and under vacuum towards Fe₃O₄ simultaneously decreasing protonic and non-protonic acidity. At activation temperatures higher than 775 K the sintering effects significantly reduces the amount of weak Lewis acid sites.

Acknowledgments

The authors are indebted to Dr. H. G. KARGE for the provision of TPD-MS facility which have made this work possible.

References

- [1] FUREN, E. L., D. W. GERNET, O. N. GOROSCHKO and O. D. GERNET: *Kinet. Katal.* **12** (1971) 452.
- [2] LAUDIEN, K., and H. WITZMANN: *Chem. Technol.* **18** (1966) 485.
- [3] DOMKA, F., and M. ŁANIECKI: *Surf. Technology* **5** (1977) 303.
- [4] DOMKA, F., and M. ŁANIECKI: *Surf. Technology* **7** (1978) 217.
- [5] BLYHOLDER, G., and E. A. RICHARDSON: *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 2597.
- [6] GRIFFITHS, D. W. L., H. E. HALLAM and W. J. THOMAS: *J. Catal.* **17** (1970) 18.
- [7] BELOKOPYTKOV, YU. V., K. M. KHOLYAVENKO and S. V. GEREI: *J. Catal.* **60** (1979) 1.
- [8] DOMKA, F., and M. ŁANIECKI: *Univ. Adama Mickiewicza, Poznań, Wydz. Mat. Fiz. Chem. (Pr) Ser. Chem.* **17** (1975) 12.
- [9] DOMKA, F., and A. BASIŃSKA: *Ochrona przed Korozją*, **26** (1983) 81.
- [10] DOMKA, F., A. BASIŃSKA, W. PRZYSTAJKO and R. FIEDOROW: *Surf. Technology*, **21** (1984) 101.
- [11] HIMO, M., and K. ARATA: *Chem. Lett.* **4** (1979) 477.
- [12] TANABE, K., A. KAYO and T. YAMAGUCHI: *J. C. S. Chem. Comm.* **12** (1981) 602.
- [13] KAYO, A., T. YAMAGUCHI and K. TANABE: *J. Catal.* **83** (1983) 99.
- [14] TANABE, K., M. HATTORI, T. YAMAGUCHI and S. YOKOYAMA: *Fuel* **61** (1982) 389.
- [15] TANABE, K.: *Proceed. 2nd Symp. I-UCCP, Texas A & M University Press, College Station 1984*, p. 71.
- [16] KRAUSE, A.: *Polish Pat.* 34471 (1951).
- [17] DONDUR, V., and D. FIDLER: *Surface Sci.* **150** (1985) 480.
- [18] DONDUR, V.: unpublished results.

Zur elektrochemischen Reduktion von Braunstein in Lithiumzellen mit aprotischer Elektrolytlösung

Teil 1. Elektrochemisches Entladeverhalten und Röntgendiffraktionsmessungen

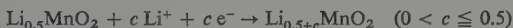
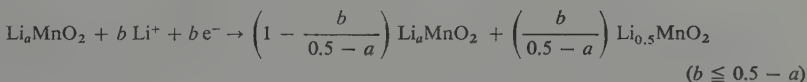
Von H.-J. Richter¹, U. Hanisch², W. Schneider, K. Wiesener¹, K. Kleinstück und J. Tobisch²

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. November 1987;
in rev. Fassung am 29. Januar 1988)

Abstract

On the basis of the discharge behaviour of electrolytic manganese dioxide tempered at different temperatures, three discharge stages can be formulated which can be described by the following equations:



The first discharge stage represents a reduction in a homogeneous phase where it is supposed that lithium insertion takes place in the MnO_2 lattice on tetrahedral positions which have no joint faces together with MnO_6 octahedrons. The second discharge stage represents a two phases region where there the MnO_2 initial structure is transformed into the phase $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$. The third discharge stage again represents a reduction without a change in the structure (Li^+ is inserted into the newly formed phase). For γ -manganese dioxide tempered between 350 and 400°C, the first stage extends to a discharge degree of $\approx 10\%$ ($a = 0.1$). By means of X-ray diffraction measurements of this manganese dioxide in dependence on the degree of discharge, the two phases area was clearly detected at discharge degrees between $\approx 10\%$ and $\approx 50\%$.

Einleitung

Bei der elektrochemischen Reduktion von MnO_2 in Lithiumzellen mit aprotischer Elektrolytlösung erfolgt eine Lithiuminsertion in die feste Phase. Jedoch gibt es noch keine einheitlichen und endgültigen Auffassungen darüber, ob und wie bei der Li^+ -

¹ Dipl.-Chem. HANS-JÜRGEN RICHTER, Dr. rer. nat. WOLFGANG SCHNEIDER und Prof. Dr. rer. nat. habil. KLAUS WIESENER, Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstraße 13, Dresden, DDR-8027.

² Dipl.-Phys. UWE HANISCH, Prof. Dr. rer. nat. KARLHEINZ KLEINSTÜCK und Dozent Dr. sc. nat. JOSEF TOBISCH, Sektion Physik der Technischen Universität Dresden, Mommsenstraße 13, Dresden, DDR-8027.

Insertion eine Strukturumwandlung des MnO_2 -Gitters abläuft und welche der freien Plätze des Braunsteingitters von den Li^+ -Ionen besetzt werden.

VOINOV [1, 2] und IKEDA u. a. [3] haben die Auffassung vertreten, daß die Li^+ -Einlagerung ähnlich der Protoneneinlagerung in MnO_2 erfolgt, d. h., die Struktur des Ausgangsmaterials bleibt erhalten und es findet lediglich eine Gitteraufweitung aufgrund der Bildung von Mn^{3+} -Ionen statt.

Andere Autoren nehmen eine Strukturumwandlung während der MnO_2 -Reduktion an. Nach PISTOIA [4] bleibt bis zu einem Entladegrad von 25% die Ausgangsstruktur erhalten, danach kommt es zu einer Strukturumwandlung. YOSHIZAWA u. a. [5] geben für die Umwandlung des MnO_2 in eine neue Phase keinen bestimmten Entladegrad an, charakterisieren aber diese neue Phase als schichtenförmige Einlagerungsverbindung.

Drei Stadien der Entladung kennzeichnet NARDI [6]. Das erste Stadium bis zu einem Entladegrad von 10% ist mit keiner Strukturveränderung verbunden. Das zweite Stadium zwischen 10 und 40% Entladegrad wird als Zweiphasengebiet beschrieben. Ab einem Entladegrad von 40% soll die Reduktion wieder in homogener Phase ablaufen. Die Strukturumwandlung wird charakterisiert als eine Umwandlung der hexagonalen Sauerstoffpackung des MnO_2 -Gitters in eine kubisch dicht gepackte Struktur. Nach BURNS [7] soll diese neue Phase eine spinellähnliche Verbindung $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x > 0,8$), wie sie von THACKERAY u. a. [8] beschrieben wird, darstellen. Der Bereich bis zu einem Entladegrad von 10% wird von BURNS [7] einer Li^+ -Insertion in Oktaederlücken, die den Mn(IV) -Vakanzen des Kationenvakanzen-Modells von RUETSCHI [9] entsprechen, zugeordnet. Bei dieser Betrachtungsweise wird jedoch nicht berücksichtigt, daß im getemperten γ - MnO_2 , für den der Entladegrad von 10% angegeben wurde, keine Mn(IV) -Vakanzen mehr anzunehmen sind.

Experimentelles

Die Entladung der Braunsteinkatoden erfolgte rheostatisch bei 25 °C in Laborzellen mit Lithumanode und einer 1 M LiClO_4 -Lösung in einer Mischung aus Propylencarbonat und 1,2-Dimethoxyethan. Als Braunsteinmaterial wurde ein industriell hergestellter Elektrolytbraunstein (Hoechst AG, Werk Knapsack, BRD) verwendet. Die Temperung des Braunsteins erfolgte 5 h lang im trockenen Luftstrom bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C. Neben Braunstein als Aktivmaterial enthielten die Katoden Acetylenruß P1042 als Leitzusatz und Polytetrafluorethylen als Bindemittel. Vor dem Einbau der gepreßten Katoden (Preßdruck: 216 MPa) in die Zellen, was in einer Argon-Glovebox bei einem Wassergehalt zwischen 30 und 100 ppm in der Boxatmosphäre erfolgte, wurden die Katoden im Vakuumtrockenschrank bei 70 °C 20 h lang aufbewahrt.

Es wurden Röntgenbeugungsmessungen am Horizontalzählrohrgoniometer HZG 4 (VEB Freiburger Präzisionsmechanik) unter folgenden Anregungsbedingungen durchgeführt: Cu-Röhre, $\lambda = 0,15418$ nm, $U = 30$ kV, $I = 40$ mA. Die Messungen erfolgten im Schrittbetrieb mit einer Schrittweite von $2\theta = 0,1^\circ$ (Meßzeit je Meßpunkt = 30 s), an einer Probenserie, deren Entladung nach Erreichen eines vorgegebenen Entladegrades beendet wurde.

Ergebnisse

Der in dieser Arbeit angegebene Entladegrad EG ergibt sich als Quotient aus der praktisch geflossenen Ladungsmenge und dem theoretischen Ladungsinhalt der MnO_2 -Katode. Letzterer wurde nicht nur auf der Basis der Braunsteineinwaage ermittelt, sondern berücksichtigt den tatsächlichen Mangan(IV)-Gehalt im Braunstein, der nach folgender Gleichung bestimmt wurde:

$$Mn(IV) = 6,8675 O_{akt} - (Mn_{ges} - Mn(II)).$$

Dabei sind:

$Mn(IV)$ – Gehalt an Mangan(IV) in Prozent

O_{akt} – Aktivsauerstoffgehalt ($MnO \cdot O_{akt}$) in Prozent, analytisch bestimmt mit der Eisensulfatmethode [12]

Mn_{ges} – Gesamtmangangehalt in Prozent, analytisch bestimmt mit der Eisensulfatmethode [12]

$Mn(II)$ – Gehalt an Mangan(II) in Prozent, analytisch bestimmt mit der Bismutatmethode [13].

Die Entladekurven von ungetempertem und zwischen 200 und 400 °C getempertem Elektrolytbraunstein sind in Abb. 1 dargestellt. Es wird noch einmal die bekannte Tatsache verdeutlicht, daß mit einem zwischen 350 und 400 °C getemperten Braunstein die höchsten Ladungsmengen erzielt werden.

Je geringer die Temperungstemperatur ist, desto höher sind das Ruhepotential der nicht entladenen MnO_2 -Katode und die Zellenspannung bis zu einem Entladegrad von etwa 50%. Der Abfall der Entladekurven ist bei höheren Entladegraden um so stärker, je geringer die Temperungstemperatur ist. Bei Temperungstemperaturen von 350 ... 400 °C treten keine wesentlichen Unterschiede im Entladekurvenverlauf auf.

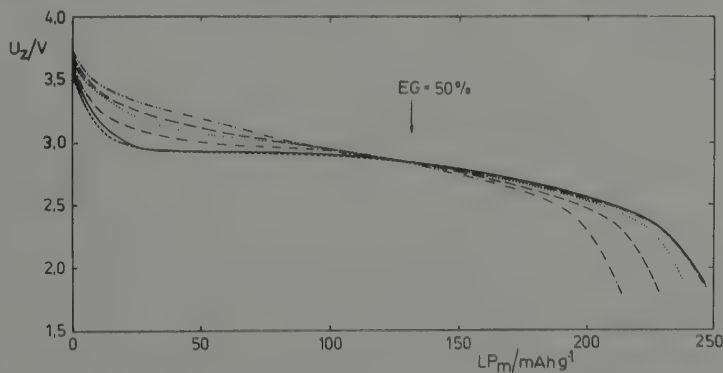


Abb. 1. Entladekurven ($R = 15 \text{ k}\Omega$) von unterschiedlich getempertem Knapsack-Braunstein

- · · - ungetempert
- - - 200 °C
- · · · 250 °C
- · - 300 °C
- - - 350 °C
- - - 400 °C

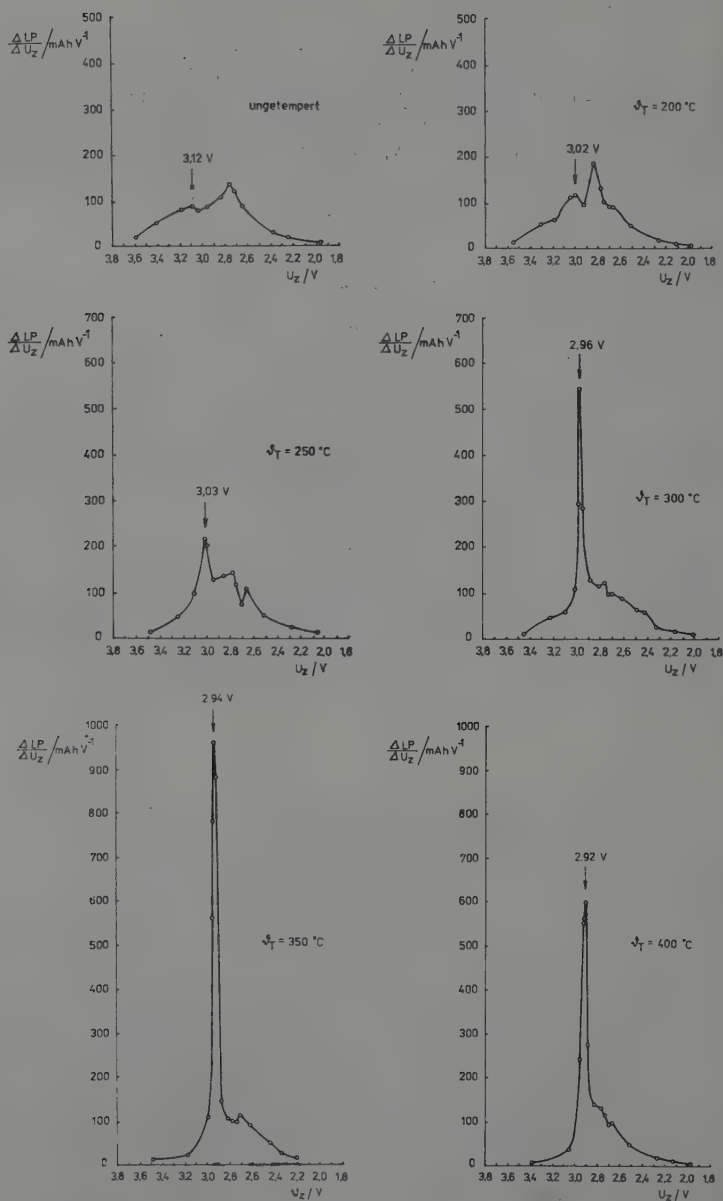


Abb. 2. Differentielle Ladungsänderung $\Delta LP/\Delta U_z$ der in Abb. 1 dargestellten Entladekurven in Abhängigkeit von der Zellenspannung U_z

Im mittleren Teil der Entladung (EG zwischen 30 und 50%) ähnelt sich der Verlauf aller Entladekurven.

Gut geeignet zur Auswertung von Entladekurven ist die Darstellung der differentiellen Ladungsänderung $\Delta LP/\Delta U_z$ in Abhängigkeit von der Zellspannung U_z (s. Abb. 2). Daraus ist ersichtlich, daß der bei der ungetemperten Probe schwach ausgeprägte Peak zwischen 2,80 und 2,70 V sich nicht unter Zunahme der Peakintensität zu höheren Spannungswerten hin verschiebt, sondern es „wächst“ (wie die Kurve für 250 °C deutlich zeigt) aus Richtung höherer Spannungswerte ein neuer Peak heraus, der sich mit zunehmender Temperungstemperatur zu niedrigeren Spannungswerten verschiebt.

Anhand der Röntgenbeugungsuntersuchungen können strukturelle Veränderungen während der Entladung nachgewiesen werden. Abbildung 3 zeigt den Röntgenbeugungs-

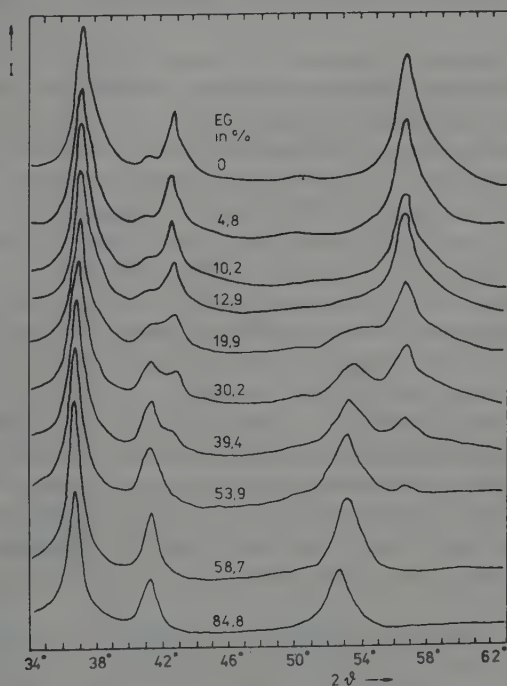


Abb. 3. Röntgenbeugungsdiagrammausschnitt – (021), (121) und (221) – Reflexe (orthorhombische Indizierung) in Abhängigkeit vom Entladegrad des bei 370 °C getemperten Braunsteins

diagrammausschnitt, der diese Veränderungen in Abhängigkeit vom Entladegrad bei dem zwischen 350 und 400 °C getemperten Braunsteinmaterial am deutlichsten veranschaulicht. Bei Entladegraden zwischen 12,9 und 53,9% ist für die Reflexe (121) und (221) die Koexistenz zweier Reflexe zu beobachten. Dabei nimmt die Intensität der neu ent-

stehenden Reflexe auf Kosten derer des Ausgangsmaterials mit steigendem Entladegrad zu. Daneben sind leichte Veränderungen der einzelnen Reflexlagen zu kleineren Beugungswinkeln festzustellen.

Diskussion

Die beschriebenen Veränderungen im Röntgenbeugungsdiagramm des bei 370 °C getemperten Braunsteins mit zunehmendem Entladegrad bilden einen Nachweis für die Koexistenz zweier Phasen bei Entladegraden zwischen 10 und 50 %.

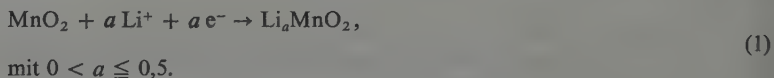
Der nahezu horizontale Bereich der Entladekurven der bei 350 und 400 °C getemperten Braunsteinmaterialien kann somit eindeutig einem Zweiphasengebiet zugeordnet werden.

Von VOINOV [1] wurde für den gesamten Bereich der MnO_2 -Reduktion vorgeschlagen, daß die Li^+ -Ionen bevorzugt diejenigen freien Tetraederplätze im MnO_2 -Gitter besetzen, die keine gemeinsamen Flächen mit MnO_6 -Oktaedern besitzen. Diese Art Tetraederplätze weist nur die Doppelkettenstruktur des Ramsdellits auf, womit diese Struktur für die Li^+ -Insertion favorisiert wird. Im Widerspruch dazu steht die Tatsache, daß das beste Entladeverhalten (hohe erreichbare Entladegrade) mit zwischen 350 und 400 °C getemperten $\gamma\text{-MnO}_2$ erzielt wird, d. h. mit einem Material, das bereits eine starke Umwandlung in Richtung $\beta\text{-MnO}_2$ zeigt und nur noch wenig Doppelkettenstrukturanteile besitzt.

Unserer Meinung nach können obige Modellvorstellungen nur für den ersten Bereich der Entladung (maximal bis zu einem Entladegrad von 50 %, bei ungetemperten $\gamma\text{-MnO}_2$) angewandt werden.

Dementsprechend erfolgt die Li^+ -Insertion bevorzugt in freie Tetraederplätze, die keine Flächen mit MnO_6 -Oktaedern teilen. Diese in den Ramsdellitstrukturanteilen des $\gamma\text{-MnO}_2$ vorhandenen Tetraederlücken nehmen mit zunehmender Temperungstemperatur ab. Unter der Annahme, daß die Reduktion des MnO_2 so lange in homogener Phase abläuft, bis alle diese favorisierten Tetraederplätze besetzt sind, muß mit zunehmender Temperungstemperatur der Bereich einer Reaktion in homogener Phase immer kürzer werden.

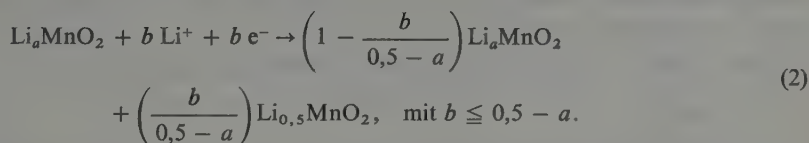
Das erste Entladestadium kann durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt werden:



Für den zwischen 350 und 400 °C getemperten Braunstein ist $a \leq 0,1$ ($EG = 10\%$).

Die Ähnlichkeit im Verlauf der Entladekurven bei mittleren Entladegraden läßt die Schlußfolgerung zu, daß alle Proben offenbar einen stabilen Zustand $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$ durchlaufen. Ist Reaktion (1) beendet, kommt es zu einer Phasenumwandlung der Phase Li_aMnO_2 ($0 < a < 0,5$) in die Phase $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$, d. h. erstere Phase verschwindet auf

Kosten der Phase $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$, was durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Diese neuentstehende Phase ist bei Beibehaltung der üblichen orthorhombischen Indizierung für $\gamma\text{-MnO}_2$ durch eine um etwa 0,05 nm vergrößerte Gitterkonstante a , d. h. durch einen vergrößerten Abstand der Sauerstoff-Schichten gekennzeichnet. Mit dem von DAVID u. a. [11] angegebenen Beugungsdiagramm einer spinellähnlichen Verbindung $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ kann keine Übereinstimmung gefunden werden. Die Annahmen von NARDI [7] und BURNS [8], daß es sich bei der neugebildeten Phase um eine kubische Spinellstruktur handelt, müssen weiterhin als Hypothese betrachtet werden. Geht man davon aus, daß die Angabe des Entladegrades von 40% in [7] auf die Braunsteineinwaage bezogen ist, so sollte das unter Berücksichtigung des tatsächlichen Mn(IV)-Gehaltes einem Entladegrad von 50% entsprechen ($\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$). Das würde in bezug auf die summarische Zusammensetzung der spinellartigen Verbindung LiMn_2O_4 entsprechen. Bei der chemischen Li^+ -Insertion in LiMn_2O_4 wird eine Strukturumwandlung im Bereich $0,1 \leq y \leq 0,8$ für $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ festgestellt [9], während bei der elektrochemischen Reduktion der Bereich $EG > 50\%$ einer Reaktion in homogener Phase (d. h. ohne Strukturänderung) zugeordnet werden kann. Das läßt die Annahme zu, daß das bei der Entladung von MnO_2 erhaltene Produkt mit der summarischen Zusammensetzung $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$ mit dem chemisch hergestellten LiMn_2O_4 nicht identisch ist.

Es wird die Hypothese aufgestellt, daß die Phasenumwandlung mit einer Veränderung der Stapelfolge der Sauerstoffschichten verbunden ist [10].

Für das dritte Entladestadium, die Li^+ -Insertion in die neugebildete Phase ohne weitere Strukturveränderungen, kann folgende Gleichung angegeben werden:



Die Tatsache, daß bei Entladegraden größer 50% der Abfall der Entladekurven um so stärker ist, je niedriger die Temperaturtemperatur ist, kann folgendermaßen diskutiert werden: Es ist anzunehmen, daß die Phasenumwandlung langsamer abläuft als die Li^+ -Insertion in den Festkörper. Beim ungetemperten MnO_2 erstreckt sich der Bereich einer Reaktion in homogener Phase bis kurz vor Erreichen der summarischen Zusammensetzung $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$, so daß die Phasenumwandlung noch nicht bei $EG = 50\%$ abgeschlossen sein wird. Bei weiterer Entladung erfolgen gleichzeitig die Li^+ -Insertion in die neugebildete Phase $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$ und die Phasenumwandlung $\text{Li}_a\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$, was offenbar zu einem stärkeren Abfall der Entladekurve führt. Abschließend sei bemerkt, daß der unterschiedliche Verlauf der Entladekurven in Abhängigkeit von der Temperaturtemperatur nicht auf einen Einfluß des Restwassergehaltes im Braunstein auf die Lithiumelektrode zurückzuführen ist. Erstens ist nach der Vakuumtrocknung,

der alle Katoden unterzogen wurden, kaum noch adsorbiertes Wasser an der Katodenoberfläche vorhanden. Zweitens wurden in der Tendenz ähnliche Ergebnisse auch unter anderen Bedingungen erhalten, wobei ein sehr großer Elektrolytüberschuß im Vergleich zur MnO_2 -Masse vorhanden war und wesentlich kürzere Entladezeiten auftraten.

Schrifttum

- [1] VOINOV, M.: *Electrochim. Acta* **27** (1982) 833.
- [2] VOINOV, M.: *Electrochim. Acta* **26** (1981) 1373.
- [3] IKEDA, H., T. SAITO und H. TAMURA: *Manganese Dioxide Symp. Vol. 1, Cleveland 1975*, S. 384.
- [4] PISTOLA, G.: *Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1861.
- [5] YOSHIKAWA, S., Z. TAKEHARA, T. NISHIMURA und I. MAKINO: 32. ISE-Meeting, Dubrovnik-Cavtat 1981, Ext. Abstr. S. 864-867.
- [6] NARDI, J. C.: *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 1785.
- [7] BURNS, R. G.: *Battery Material Symp. Vol. 2, Graz 1985*, S. 187.
- [8] THACKERAY, M. M., W. I. F. DAVID, P. G. BRUCE und J. B. GOODENOUGH: *Mat. Res. Bull.* **18** (1983) 461.
- [9] RUETSCHI, P.: *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 2737.
- [10] HANISCH, U.: Dissertation, Technische Universität Dresden 1987.
- [11] DAVID, W. I. F., M. M. THACKERAY, P. G. BRUCE und J. B. GOODENOUGH: *Mat. Res. Bull.* **19** (1984) 99.
- [12] KOZAWA, A.: in *Batteries Vol. 1, Manganese Dioxide* (ed. by K. V. KORDESCH) New York 1974, S. 488.
- [13] PARIDA, K. M., S. B. KANUNGO und B. R. SANT: *Studies on MnO_2 I*, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 435.

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

<i>EG</i>	Entladegrad
<i>LP</i>	Ladung (Amperestundenkapazität)
<i>LP_m</i>	spezifische Ladung
<i>R</i>	elektrischer Widerstand
<i>U_z</i>	Zellenspannung
λ	Wellenlänge
ϑ	Beugungswinkel
ϑ_T	Temperatur

*Institute of Chemistry, Maria-Curie-Skłodowska University and Institute of Agrophysics,
Polish Academy of Sciences, Lublin (Poland)*

On the Van der Waals Theory of a Submonolayer Adsorption of Simple Gases and their Mixtures

By K. Karykowski, J. Korona, A. Patrykiewicz, S. Sokołowski¹ and Z. Sokołowska²

With 3 Figures

(Received 24th May 1988)

Abstract

A simple van der Waals model for description of a submonolayer adsorption of single gases and gaseous mixtures is considered. This theory takes into account the deviations from co-planarity of adsorbed molecules. The developed equations are next applied to compute the state properties of one- and two-component submonolayers.

1. Introduction

Theoretical studies concerning one- and many-component monolayer adsorption of gases on well-defined solid surfaces have been most often performed assuming that the surface layer forms a strictly two-dimensional phase [1–4]. The effects of small deviations from two-dimensionality on thermodynamic properties have been eventually accounted for by using perturbational methods [5–7]. These methods, however, suffer from serious drawbacks: the subsequent terms in perturbational expansions involve many-body correlation functions, about which only little is known, so that any practical application of these series is limited to the calculation of the lowest-order correction terms. Consequently, the accuracy of the perturbational methods remains practically uncontrolled.

In this work we present a simple van der Waals type theory of a submonolayer adsorption of single gases and gaseous mixtures on well-defined solid surfaces. This theory is based upon the previously developed model and takes into account the “scattering” of ad molecules in the direction perpendicular to the surface [8].

2. Theory

Let us consider a submonolayer film of a monoatomic gas formed on a solid surface. Following a general van der Waals treatment [8–12], we split the intermolecular potential $u(r)$ into two parts: a short-range repulsive part $u^r(r)$ (the reference potential) and a long-range attractive tail $u^a(r)$. The configurational free energy of the system

¹ K. KARYKOWSKI, J. KORONA, A. PATRYKIEWICZ and S. SOKOŁOWSKI, Institute of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, 20031 Lublin, Nowotki 12, Poland.

² Z. SOKOŁOWSKA, Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, 20076 Lublin, Krakowskie Przedmieście 39, Poland.

can be then approximated by [8]

$$F = F^r + \int dr v(r) n(r) + \frac{1}{2} \int u^a(|r - r'|) n(r) n(r') g^r(r, r') dr dr'. \quad (1)$$

In the above $v(r)$ is the fluid-solid potential, $n(r)$ is the local density, $g(r, r')$ is the two-particle correlation function and the superscript “ r ” denotes the reference system. Usually, the properties of the reference system are approximated by the properties of hard-core fluid [12].

The basic eq. (1) has been widely applied in theoretical studies of wetting phenomena at the fluid/solid interface [11, 13]. In these applications the reference system free energy F^r has been computed by invoking the local approximation, according to which

$$F^r = \int f^r(r) dr, \quad (2)$$

where $f^r(r)$ is the free energy density. Analytical expressions for $f^r(r)$ proposed in the literature have been based on application of the well-known theories of bulk (three-dimensional) uniform fluids [13]. Such approaches, however, seem to be useful only in the cases in which the extension of the surface zone is not too small and the difference between the bulk system density and the density in the nearest neighbourhood of the surface is not too big.

In the case of a typical submonolayer adsorption at low temperatures, the density distribution of a gas with the distance from the surface exhibits a single and very sharp maximum and the difference between the bulk gas density and the density at the maximum of $n(r)$ is extremely large. For this reason, the approximations of $f^r(r)$ based upon application of bulk theories of hard-core fluids seem to be inappropriate here. Instead of the approximations used in previous studies, we shall thus propose another attempt to develop a tracable equation for F^r . Our proposal consists in application of a quasi two-dimensional description of the system. Although the proposed approach has no rigorous justification, we believe that it can be advantageous as compared with other approximate theories.

Let us consider a pair of hard molecules, with diameter d , located at different distances z_i and z_j from the surface and being in mutual contact. The “effective two-dimensional” diameters of two disks made by the intersection of both molecules by a plane parallel to the surface and passing through the tangential point is equal to

$$d_c = \begin{cases} [d^2 - (z_i - z_j)^2]^{1/2} & \text{for } |z_i - z_j| \leq d \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}. \quad (3)$$

We shall thus approximate the configuration al reference system free energy by the free energy of the polydispersed, strictly two-dimensional fluid, assuming that, on average, the distribution of the “effective diameter” of the two-dimensional disks is governed by the distribution $n_z(z) = \langle n(r) \rangle_{x,y}$, where $\langle \dots \rangle_{x,y}$ denotes an unweighted average over the adsorbent surface S . NEXT, employing the Scaled Particle theory [14], we get

$$F^r/kT = \int dr n(r) \left(\ln \frac{n(r)}{1 - \bar{A}} - 1 \right) + \frac{\bar{L}^2 S}{4\pi(1 - \bar{A})}, \quad (4)$$

where

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \int_{\Delta} n_z(z) A(z) dz, & \bar{L} &= \int_{\Delta} n_z(z) L(z) dz, \\ A(z) &= \frac{1}{4} \pi [d^2 - (z - z_m)^2], & L(z) &= \pi [d^2 - (z - z_m)^2]^{1/2},\end{aligned}\quad (5)$$

z_m is the average distance of adsorbed film from the surface, and the integration range with respect to z is limited to a few molecular diameters near the surface. We also note that the integrations in the eqs. (4) and (5) can be interpreted as summations over continuous spectrum of "species" of different dimensions.

The second approximation applied by us consists of the assumption that the two-particle reference system distribution function $g^*(r, r')$ is equal to the radial distribution function of a strictly two-dimensional hard disks of diameter d at the density

$$\Gamma = \int n_z(z) dz. \quad (6)$$

The last approximation remains in agreement with the results of computer simulations [15].

At constant temperature and the number of adsorbed molecules, the equilibrium distribution $n(r)$ minimizes the free energy functional. In a first approximation, however, $n(r)$ can be assumed to be equal to an ideal distribution [2]

$$n(r) = \frac{\Gamma \exp [-v(r)/kT]}{\int dr \exp [-v(r)/kT]/S}. \quad (7)$$

We also emphasize, that in the case of very sharp and narrow (δ -like) distribution $n(r)$, the theory outlined above reduces to the perturbational theory of two-dimensional simple fluids [9, 10, 16].

The theory presented above can be easily extended to the case of submonolayer adsorption of gaseous mixtures. We get

$$F = F^r + \sum_i \int dr v_i(r) n_i(r) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int u_{ij}^a(|r - r'|) n_i(r) n_j(r') g_{ij}^*(r, r') dr' dr, \quad (8)$$

with

$$F^r/kT = \sum_i \int dr n_i(r) \left(\ln \frac{n_i(r)}{1 - \sum_i \bar{A}_i} - 1 \right) + \frac{\sum_i \bar{L}_i^2 S}{4\pi(1 - \sum_i \bar{A}_i)}, \quad (9)$$

where the indices i and j label subsequent species, and

$$\bar{A}_i = \int n_{zi}(z) A_i(z) dz, \quad \bar{L}_i = \int n_{zi}(z) L_i(z) dz, \quad (10)$$

$A_i(z) = \frac{1}{4} \pi [d_i^2 - (z - z_{mi})^2]$, $L_i(z) = \pi [d_i^2 - (z - z_{mi})^2]^{1/2}$. Obviously, the approximation described above remains valid if the difference between sizes of particular species is not too big. The basic advantage of our theory, in contrast to other theories, is that it does not require any tedious numerical calculations.

3. Illustrational Calculations

Rather than to apply the proposed theory to description of real adsorption data, we have decided here to perform calculations illustrating most important predictions of the theory.

In all cases the reference system distribution functions g^r have been evaluated by solving the Percus-Yevick equation, according to the procedure developed by LADO [17]. Because this method is now quite standard, we have omitted here all details of these calculations.

The interactions between a pair of adsorbed molecules have been modelled by the Lennard-Jones (12), (6) function: $u(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, and the division of the total potential $u(r)$, as well as the evaluation of the hard disk diameters, d , have been carried out according to the commonly known WEEKS, CHANDLER and ANDERSEN eqs. (10), (12), (16).

The first series of our numerical calculations has been carried out assuming that the adsorbent surface is homogeneous, i.e. that the adsorbing potential depends only on the distance from the surface. Accepting the formula

$$v(z) = \epsilon_{gs}[(z_0/z)^9 - (z_0/z)^3], \quad (11)$$

we have computed the state properties of one-component system. In particular, we have been interested in investigations of the influence of deviations from co-planarity on the critical properties of the adsorbed film. It is obvious that for higher values of ϵ_{gs} the adsorbed film is stronger "pinned" to the surface, so that the value of this parameter controls the "scattering" of adsorbed molecules. Thus, our calculations have been carried out for different ratios of ϵ_{gs}/ϵ from the range $\langle 15, 30 \rangle$. We note, that the value of $\epsilon_{gs}/\epsilon = 25$ is close to that characterizing argon/graphite system. The parameter z_0 of the potential (11), however, was kept constant and equal to σ .

In Fig. 1 we have displayed the values of the spreading pressure Φ , computed by differentiating the free energy: $\Phi = I^2(\partial[F/S]/\partial I)$, the liquid-gas coexistence curves and the dependences of the critical temperature and the critical density upon the ratio of ϵ_{gs}/ϵ . Although the critical temperature and the critical density increase slightly with the decrease of ϵ_{gs} , the main conclusion resulting from our calculations is that within the investigated interval of the ϵ_{gs} values, the deviations from co-planarity have only a small effect on the phase diagram of a submonolayer adsorbed film. This conclusion remains in a quantitative agreement with the results of machine simulations [15].

The assumption of adsorbent homogeneity is an obvious simplification. Even in the case of a perfectly crystalline solid, the adsorbing potential is a complicated function, varying in the plane parallel to the adsorbent surface. It is also known, that the planar periodicity of the adsorbing potential may have significant effect on the state behaviour of a submonolayer adsorbed film. This problem has been already considered in many previous works [18–20], and here we restrict the discussion to determining the accuracy of the proposed theory. Therefore, we compare the predictions of our theory with the

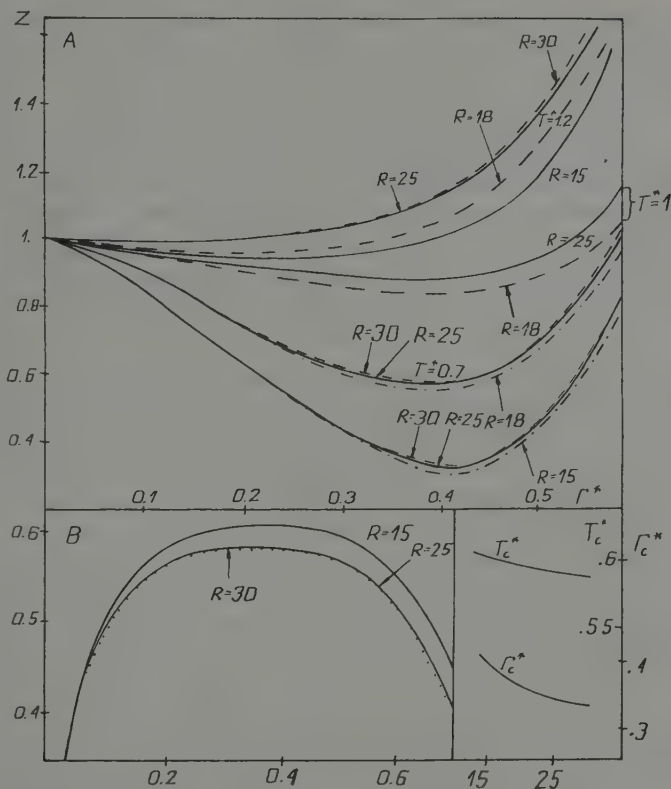


Fig. 1. A. The dependence of the compressibility factor $Z = \Phi/\Gamma kT$ upon the reduced density $\Gamma^* = \Gamma\sigma^2$ and upon the reduced temperature $T^* = kT/\epsilon$. The calculations have been carried out for different ratios $R = \epsilon_{gs}/\epsilon$.

B. The phase diagrams for submonolayer adsorbed films computed for different values of $R = \epsilon_{gs}/\epsilon$.

C. The dependence of the reduced critical temperature $T_c^* = kT_c/\epsilon$ and the reduced critical density Γ_c^* on the ratio $R = \epsilon_{gs}/\epsilon$.

theory due to Steele et al. [5]. It should be stressed, however, that our theory is computationally much more simple than the theory presented in ref. [5]. For this purpose we consider the Lennard-Jones (12), (6) gas adsorbed on (111) and on (100) faces of perfect crystals. The gas-solid potential is then given by [2]:

$$v(r) = \sum_q v_q(z) \exp(iqt), \quad (12)$$

where $q = 2\pi(q_1 b_1 + q_2 b_2)$, q_1 and q_2 are integers, b_1 and b_2 are the vectors reciprocal to the lattice unit vectors a_1 and a_2 and $t = (x, y)$ is the two-dimensional vector on the

surface. Expressions for the Fourier functions $v_q(z)$ are well-known and can be found in refs. [2, 21]. Formally

$$v_q(z) = \frac{1}{a_s} \int_{a_s} dt v(r) \exp(-iqt), \quad (13)$$

with a_s being the area of the unit lattice cell and $v(r)$ being given by the sum of Lennard-Jones (12), (6) interactions, $u(\varrho) = \varepsilon'_{gs}[(\sigma_{gs}/\varrho)^{12} - (\sigma_{gs}/\varrho)^6]$, between a gaseous molecule and atoms of the crystal lattice. The attractive force contribution, as well as the contribution to the free energy functional (1), resulting from the molecular-surface interactions are then given by:

$$\int dr v(r) n(r) = \sum_q \int_{\Delta} dz n_q(z) v_q(z), \quad (13)$$

$$\int dr dr' u_a(|r - r'|) g^r(|r - r'|) n(r) n(r') = \int_{\Delta} \int_{\Delta} dz dz' n_q(z) n_q(z') G_q(|z - z'|),$$

where

$$G_q(z_{12}) = \int \exp(iqt_{12}) g^r(t_{12}) u_a(r_{12}) dt_{12}, \quad (14)$$

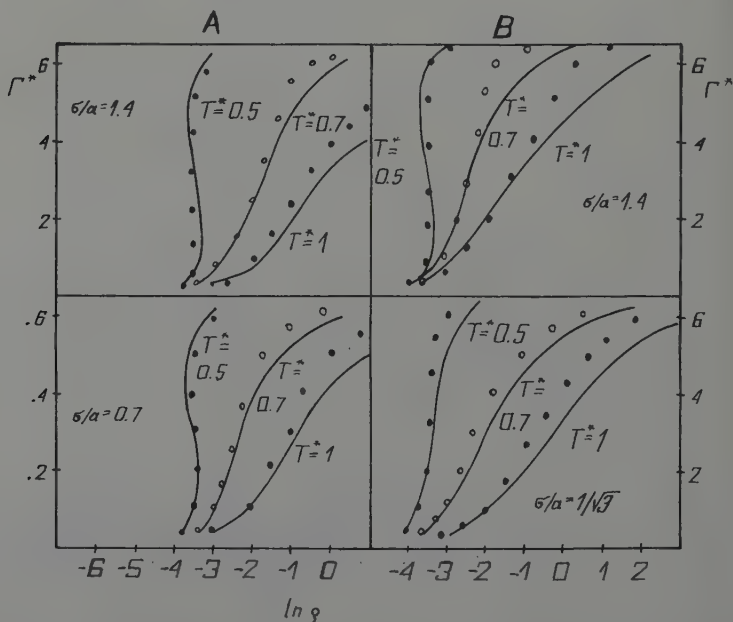


Fig. 2. A comparison of the adsorption isotherms $\Gamma^* = \Gamma\sigma^2$ vs. $\ln p^* = \ln pk_H/kT$ computed for Lennard-Jones gas adsorbed on 100 (A) and on 111 (B) crystal faces. The lines were obtained in this work, whereas the points were taken from ref. [5]. All calculations were performed, assuming that $\varepsilon'_{gs} = \varepsilon$

and $n_q(z)$ is the Fourier expansion coefficient of the local density $n(r)$ into the series $n(r) = \sum_q n_q(z) \exp(iqt)$ (cf. refs. [18–21]).

In Fig. 2 we have displayed a comparison of the adsorption isotherms computed from our theory with the results obtained by STEELE et al. [5]. Our calculations have been carried out by equating the chemical potentials in an adsorbed layer and in the free gas phase. The bulk gas was assumed to be ideal, so that the adsorption isotherm has had the form

$$\ln(pk_H/kT) = \mu_a = \partial(F/S)/\partial\Gamma, \quad (15)$$

where p is the bulk gas pressure and the symbol k_H abbreviates the Henry constant

$$Sk_H = \int dr [\exp(-v(r)/kT) - 1]. \quad (16)$$

Although both theories, ours, and that developed in refs. [5, 6] lead to similar results, the differences between them are not negligible. Unfortunately, as yet there are no computer simulation data against which we can access the accuracy of our calculations.

Finally, we have performed computations for adsorption of a two-component mixture, assuming that the considered systems do not exhibit transitions leading to the formation of commensurate phases. The adsorbing surface was assumed to be homogeneous, and the potentials $v_i(z)$ for the species $i = 1, 2$ were given by the formula (11), with the parameters $\varepsilon_{gs,i}$ and z_{0i} . Similarly as previously, the interactions between admolecules were modelled by the Lennard-Jones (12, 6) functions with the parameters ε_{ij} and σ_{ij} . The parameters of the gas-solid and the gas-gas-potentials were chosen as to represent the argon and krypton adsorption on graphite, i.e. $\varepsilon_{11}/k_B = 120$ K, $\varepsilon_{22}/k_B = 160$ K, $\sigma_{11} = 3.4$ Å, $\sigma_{22} = 3.7$ Å, $\varepsilon_{gs,1}/k_B = 2500$ K, $\varepsilon_{gs,2}/k_B = 3800$ K, $z_{0,1} = 3.4$ Å and $z_{0,2} = 3.55$ Å. Considering the gas-liquid equilibria in mixed monolayers, we should also touch upon the problem of azeotropy. It is well-known that the occurrence of azeotropy in bulk mixtures is connected with the strength of interparticle forces between different species. Thus, in addition to the situation in which the Lennard-Jones potential parameter $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}$, (the case I), we have considered two other cases (II and III), in which ε_{12}/k_B was equal to 100 K and 180 K. In all cases the parameter σ_{12} was kept constant and equal to $(\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$.

It is obvious, that for a two-component monolayer, the theory should lead to the line of critical points $T_c = T_c(x_1)$, where $x_1 = \Gamma_1/(\Gamma_1 + \Gamma_2)$ is the fraction of the component "1". The phase boundaries can be obtained from the Maxwell construction, as explained in ref. [4].

Figure 3 shows the phase diagrams obtained for the systems considered in this work. In the case of the systems III and II we observe the existence of positive and negative azeotropes, which are manifested by the presence of maximum and minimum on the curves describing the dependences between the spreading pressure Φ and x_1 . The spreading pressure of the system was evaluated as: $\Phi = \sum \mu_i \Gamma_i - F$, with $\mu_i = (\partial(F/S)/\partial\Gamma_i)_{\Gamma_j}$. Unfortunately, the results presented in Fig. 3 cannot be verified owing to the lack of appropriate simulation data. We are planning to carry out such numerical experiments in the future.

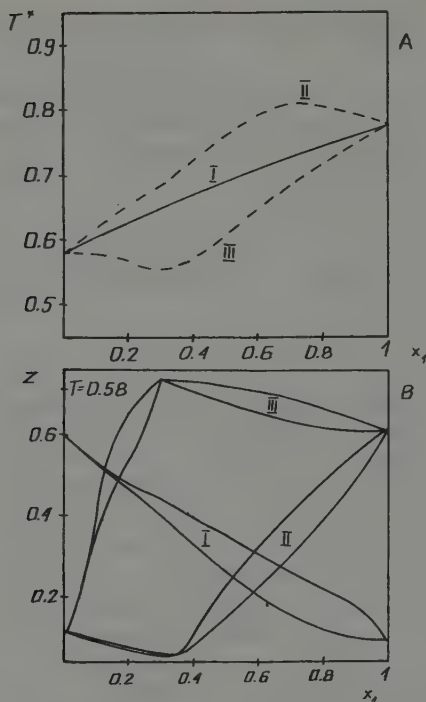


Fig. 3. The dependence of the critical temperature $T^* = kT_c/\varepsilon_{11}$ upon the composition of the two-component adsorbed film (A) and the dependence of the spreading pressure on the composition x_1 at some selected temperatures (B). The numbers I, II, and III denote the systems (see the text)

Acknowledgement

This work was supported by CPBP under the Grant No. 03.20.

References

- [1] NICHOLSON, D., and N. G. PARSONAGE: Computer Simulation and the Statistical Thermodynamics of Adsorption. New York: Academic Press 1982.
- [2] STEELE, W. A.: The Interaction of Gases with Solid Surfaces, Oxford: Pergamon Press 1974.
- [3] FINDENEGG, G. H.: in Fundamentals of Adsorption, ed. by A. I. LIAPIS, D. H. EVERETT and K. S. W. SING. Santa Barbara: Engineering Foundation 1986.
- [4] PATRYKIEJEW, A.: Thin Solid Films **147** (1987) 333.
- [5] MONSON, P. A., D. HENDERSON and W. A. STEELE: J. Chem. Phys. **74** (1981) 6431.
- [6] MONSON, P. A., M. W. COLE, F. TOIGO and W. A. STEELE: Surface Sci. **122** (1982) 401.
- [7] SOKOŁOWSKI, S.: Thin Solid Films **147** (1987) 233.
- [8] SOKOŁOWSKA, Z., and S. SOKOŁOWSKI: Phys. Lett. A **124** (1987) 407.
- [9] MEDEROS, L., E. CHACÓN and G. NAVASCUES: Molec. Phys. **54** (1985) 211.

- [10] STEELE, W. A.: J. Chem. Phys. **65** (1976) 5256.
- [11] NORTHOLM, S., and A. D. J. HAYMET: Aust. J. Chem. **33** (1980) 2013.
- [12] WEEKS, J. D., D. CHANDLER and H. C. ANDERSEN: in *Advances in Chemical Physics*, vol. 34, p. 105. New York: Academic Press 1976.
- [13] TARAZONA, P., M. M. TELO DA GAMMA and R. EVANS: Mol. Phys. **49** (1983) 283.
- [14] HELFAND, E., H. L. FRISCH and J. L. LEBOWITZ: J. Chem. Phys. **34** (1961) 1037.
- [15] SOKOŁOWSKI, S., and A. PATRYKIEJEW: Thin Solid Films **128** (1985) 171.
- [16] RUDZIŃSKI, W., and S. SOKOŁOWSKI: Acta Phys. Pol. A **55** (1978) 201.
- [17] LADO, F.: J. Chem. Phys. **49** (1969) 3092.
- [18] SOKOŁOWSKI, S., and W. A. STEELE: J. Chem. Phys. **73** (1985) 2499.
- [19] SOKOŁOWSKI, S., and P. PATRYKIEJEW: Z. phys. Chemie, Leipzig **268** (1987) 583.
- [20] PATRYKIEJEW, A., and S. SOKOŁOWSKI: Thin Solid Films **150** (1987) 105.
- [21] STEELE, W. A.: Surface Sci. **36** (1973) 317.

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Lublin and Institute of Chemistry, University of Maria Curie Skłodowska Lublin (Poland)

Multilayer Localized Adsorption of Gases on Solid Surfaces: Heats of Immersion of Heterogeneous Solid Surfaces

By Z. Sokołowska¹, L. Łajtar, A. Patrykiewicz and S. Sokołowski²

With 3 Figures

(Received 9th October 1987)

Abstract

A previously described theory of multilayer adsorption of lattice gases on solid surfaces (Z. phys. Chemie, Leipzig 265 (1984) 929) is applied to develop equations defining the change of the heat of immersion due to an earlier gaseous precoverage. These equations take into account the interactions between adsorbed molecules and the energetic heterogeneity of real solid surfaces. The theory is next applied to description of experimental data for the immersional system: water-quartz.

1. Introduction

The application of measured heats of immersion to attack the problem of quantitative evaluation of adsorbent heterogeneity was suggested many years ago [1]. During the next years the phenomenon of evolution of heat of wetting was discussed by a great number of authors [2-5]. The experimental technique used for this purpose consists in two steps. In the first step the molecules of an immersional liquid are first adsorbed from the vapour state in a solid. Then, with more or less precoverage, the immersional step is carried out.

The heat evolved during the immersional step changes with the amount of preadsorbed molecules and various types of these relationships have been reported in the literature [2, 3]. Recently, equations describing the change of the heat of immersion due to the earlier gaseous precoverage have been proposed by RUDZIŃSKI et al., however, this approach has been based on several approximate procedures that often lead to inaccurate results (cf. refs. [6] and [10]). Thus, in this work we shall return to the problem of relation between energetic heterogeneity of the surface and the heat of immersion. In particular, we will discuss here the effects of topography of adsorbing sites. We must stress, however, that the theory presented below is valid only when perturbations of the adsorbent by the adsorbed gas may be neglected.

2. Theory

Let us start with the equation [2]:

$$Q_{\text{imm}}(0) - Q_{\text{imm}}(N) = -E_s(N) + N(\bar{E}_l - \bar{E}_g) \quad (1)$$

¹ Z. SOKOŁOWSKA, Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, 20076 Lublin, Krakowskie Przedmiescie 39, Poland.

² L. ŁAJTAR, A. PATRYKIEWICZ and S. SOKOŁOWSKI, Institute of Chemistry, University of Maria Curie Skłodowska, 20031 Lublin, Poland.

where $Q_{\text{imm}}(N)$ denotes the heat of immersion after the precoverage of a sample by N molecules, $E_s(N)$ denotes the internal energy of N adsorbed molecules and \bar{E}_l and \bar{E}_g are the partial molar energies of the liquid and the gas at the experimental temperature T .

In order to go further, we must specify the model for both: bulk and adsorbed phases. Following our previous work [11] (cf. also refs. [12–15]) we consider here the most elementary kind of lattice models. Thus for the chemical potential of bulk fluid we write [11, 16]

$$\mu/kT = \ln \frac{\vartheta}{1 - \vartheta} - \ln q + \alpha \vartheta. \quad (2)$$

The last equation has been obtained through the Bragg-Williams (BW) approximation [16], assuming that the molecules occupy lattice sites, with average occupation number ϑ , the site partition functions q are identical for all sites and the attractive interactions are incorporated into the term α . For a pair potential given by

$$u_{ij}^* = u_{ij}/\varepsilon_g = (r_0/r_{ij})^{12} - 2(r_0/r_{ij})^6 \quad (3)$$

where r_0 is the equilibrium separation distance and r_{ij} denotes the distance between the sites “ i ” and “ j ”, we have: $\alpha = (\varepsilon_g/kt) \sum u_{ij}^*$, where the summation runs over all sites “ j ” within the chosen cut-off distance (usually [11–16] only the nearest-neighbours sites are accounted for in these calculations).

A value ϑ entering eq. (2) is obtained by introducing the equation of state for the fluid. At subcritical temperatures of bulk liquid and at the pressure equal to the saturated vapour pressure p_0 we get [16]

$$\ln [\vartheta/(1 - \vartheta)] = (0.5 - \vartheta) \alpha. \quad (4)$$

Equation (4) has two solutions ϑ_r and ϑ_d corresponding to two coexisting gasified and dense phases. Obviously $\vartheta_r + \vartheta_d = 1$ when q is the same in both phases. However, at the pressures p lower than p_0 , the occupation number of the gas phase ϑ_g satisfies the relation [16]

$$\ln [\vartheta_g(1 - \vartheta)/(1 - \vartheta_g)] + \alpha(\vartheta_g - \vartheta) - \ln (p/p_0) = 0. \quad (5)$$

The lattice geometry of the adsorbed phase is the same as for the bulk liquid. Moreover, following earlier works [11–13], [17, 18] we assume here that the heterogeneity of the adsorbent surface is characterized only by the parameter ε_s ($s = 1, 2, \dots$) describing the depth of the gas-solid energy for a molecule over the adsorbing site “ s ”. The molecule-solid energy is also transmitted into the higher layers and the interaction energy of a molecule located on the layer l is $E_{ls} = \varepsilon_s v_l$, where v_l is the function describing decay of the molecule-solid potential. We accept here that (cf. [19])

$$v_l = -(z_0/z_l)^3 + (z_0/z_l)^9/15 \quad (6)$$

with $z^* = 0.765z_0$ being the position of the minimum of the function (6) and $z_l = z_0^* + (l - 1)r_0$. Denoting by χ_s the fraction of adsorbing sites with the energy ε_s ,

it can be easily proved (cf. ref. [11]) that within the BW approximation, the occupation of the I -th layer over the sites s , θ_{Is} , satisfies the equation

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln \frac{\theta_{Is}(1 - \vartheta_d)}{(\chi_s - \theta_{Is})\vartheta_d} + \frac{\varepsilon_s v_1}{kT} + \frac{\varepsilon_g}{kT} \sum_{(n,n)} \sum_{s'} \theta_{Is'} u_{ij}^* f_s + \ln \frac{q_1}{q} - \alpha \vartheta_d \quad (7)$$

where (n, n) denotes the summation over the nearest neighbours and q_1 is the site partition function for the molecules in the layer I .

The investigations of adsorbent heterogeneity have frequently made use of the patch (p) model [17, 18], according to which the sites of equal energy ε_s are grouped into patches. These patches are large enough, so that the interactions between molecules adsorbed on different patches are neglected. In such a case, the summation over s' in eq. (7) is reduced to $s' = s$ and the function f_s (the "topographic function") is equal to $f_s = 1/\chi_s$. An alternative model, the so-called random topographic model (r) was first proposed by HILL [20]. For this model the summation \sum' in eq. (7) is carried out over all existing sites s' and $f_{s'} = 1$. Of course, in both cases the total amount of the molecules in the adsorbed layer is

$$N = N_m \sum_{I,s} \theta_{Is} \quad (8)$$

and the internal energy of adsorption of N molecules is defined by

$$\frac{E_s(N)}{N_m} = \sum_{I,s} \theta_{Is} \left(\varepsilon_s v_1 + kT \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{q_1}{q} \right) + \frac{\varepsilon_g}{2} \sum_{I,s} \theta_{Is} \sum_{(n,n)} \sum_{s'} \theta_{Is'} f_{s'} u_{ij}^* - \frac{N}{2N_m} \vartheta_g \alpha. \quad (9)$$

Consequently, eq. (1) becomes

$$\begin{aligned} \frac{Q_{\text{imm}}(0) - Q_{\text{imm}}(N)}{N_m} = & - \sum_{I,s} \theta_{Is} \left[\varepsilon_s v_1 + kT \frac{\partial}{\partial T} \ln (q_1/q) \right] \\ & + -0.5\varepsilon_g \sum_{I,s} \theta_{Is} \sum_{(n,n)} \sum_{s'} \theta_{Is'} f_{s'} u_{ij}^* + \frac{N}{2N_m} (\vartheta_d + \vartheta_g) \alpha. \end{aligned} \quad (10)$$

Because $\vartheta_g \ll \vartheta_d$ (eq. for the BET model $\vartheta_g = 0$), the quantity $0.5N\alpha\vartheta_g/N_m$ can be safely neglected.

It is difficult to generalize eqs. (7)–(10) to the case of a continuous distribution function $\chi(\varepsilon)$. Fortunately, in many cases (cf. [21]), the continuous function $\chi(\varepsilon)$ can be, without appreciable loss of accuracy, replaced by a small number of discrete values $\{\chi_s\}$. The generalization to a continuous function $\chi(\varepsilon)$, however, is possible in the case of the classical BET model. We recall that according to this model, the gas-solid energy is not transmitted to the higher adsorbed layer. Thus²

$$Q_{\text{imm}}(0) - Q_{\text{imm}}(N) = -N_m \int_{-\infty}^{0.5\alpha} (\varepsilon - 0.5\alpha) \theta^{\text{BET}}(\varepsilon, p/p_0) (1 - p/p_0) \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (11)$$

^{1,2} To be consistent with eq. (10), energy of adsorption ε in eq. (11) is negative. Thus, our convention is opposite to that used in refs. [17, 18].

where $\theta^{\text{BET}}(\varepsilon, p/p_0)(1 - p/p_0) = \frac{c(\varepsilon)p/p_0}{1 + (c(\varepsilon) - 1)p/p_0}$ describes the first layer contribution to the surface coverage and $c(\varepsilon) = q_1/q \exp(-\varepsilon/kT + 0.5\alpha)$. We note that it is customary to assume that -0.5α is equivalent to the experimental value of the latent heat for the adsorptive [22].

The function $\chi(\varepsilon)$, entering eq. (11) can be evaluated solving the following equation (cf. [22])

$$N(p/p_0) = N_m \int_{-\infty}^{0.5\alpha} \chi(\varepsilon) (1 - p/p_0) \theta^{\text{BET}}(\varepsilon, p/p_0) d\varepsilon + \theta^{\text{BET}}\left(\frac{\alpha}{2}, p/p_0\right) p/p_0 \quad (12)$$

in which the upper¹ integration limit results directly from the assumed local model. The usually used theories for multilayer adsorption on heterogeneous surfaces (see [17, 18] and the references cited therein), however, follow the equation²

$$N(p/p_0) = N_m \int_{-\infty}^{\varepsilon_m} \chi(\varepsilon) \theta^{\text{BET}}(\varepsilon, p/p_0) d\varepsilon \quad (13)$$

and require introduction of an additional best-fit parameter ε_m . In the consequence, the obtained distribution functions may be shifted towards lower energies² as compared with the solution of eq. (12). In the last case eq. (11) becomes

$$\frac{Q_{\text{imm}}(0) - Q_{\text{imm}}(N)}{N_m} = \int_{-\infty}^{\varepsilon_m} (\varepsilon - 0.5\alpha) \theta^{\text{BET}}(\varepsilon, p/p_0) \chi(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (14)$$

The equations reported above differ from those developed in ref. [6]. Apart from the differences resulting from different local models used by us and that applied in ref. [6], the theory of RUDZIŃSKI and PARTYKA utilizes the so-called condensation approximation to evaluate the isosteric heat of adsorption (i.e., consequently to evaluate the energy $E_s(N)$). This approach, originally developed by HARRIS [23] was criticized by VAN DONGEN and BROEKHOFF [10], as leading to an unsatisfactory description of the isosteric heats of adsorption on heterogeneous surfaces. In a consequence of application of condensation approximation, the results presented in ref. [6] suggest that it is possible to extract the contributions to the heat of immersion due to mutual interactions between adsorbed molecules and adsorbent heterogeneity. From our analysis it follows, however, that a separate determination of the mentioned above contributions is not possible [cf. eq. (7), (9) and (10)] unless rough and serious approximations have been introduced.

3. Results and Discussion

In recently published papers it has been suggested [6–8] that investigation of experimentally measured heats of immersion at different gaseous precoverages can be useful in the qualitative analysis of the topography of adsorption sites. In order to

^{1,2} see footnote on page 812.

check this suggestion, we have performed model calculations for both random (r) and patchwise (p) distributions of adsorbing sites. Our calculations have been carried out assuming that: $\varepsilon_g/k = 300$ K, $\varepsilon/\varepsilon_g = 3$, $r_0/a_0 = 1$ (the model A) and $\varepsilon_g/k = 300$ K, $\varepsilon/\varepsilon_g = 4$ and $r_0/a_0 = 1$ (the model B). For both models we have set $q_1 = q$ (cf. refs. [11, 12]). We also note, that the values of the parameters for the system B are close to those characteristic for water vapour on kaolinite [24]. In order to eliminate the possibility of occurrence of surface phase transitions, we have assumed that temperature is higher than 300 K. The problem of the influence of the surface phase transitions on the function $Q_{1mm}(0) - Q_{1mm}(N)$ will be discussed in a future.

The surface heterogeneity has been characterized by the Gaussian distribution $\chi(\varepsilon)$ with the variance σ . Because the theory is valid for a finite number of heterogeneities, the continuous function $\chi(\varepsilon)$ has been replaced by the set of discrete values $\{\chi_s\}$ at energies $\varepsilon \pm x_s\sigma\sqrt{2}$, with x_s being the zeros of the Hermite polynomials. Preliminary calculations have indicated that in the case of the systems considered here the six discrete values of χ_s lead to quite an accurate representation of the continuous-Gaussian functions $\chi(\varepsilon)$.

In Figs. 1 and 2 we have a comparison of the adsorption isotherms and the values of $Q^* = [Q_{1mm}(0) - Q_{1mm}(N)]/N_m kT$ determined for the system A (Fig. 1) and the system B (Fig. 2) for random (r) and patchwise (p) topographic models. Obviously, the heterogeneity effects strongly influence the computed values of Q^* , changing the curvature of the functions $Q^* = Q^*(N)$, but the main feature observed there is that the values of Q^* are no more sensitive on the topography of adsorbing sites than the adsorption isotherms. Indeed, it is likely that for any experimental function Q^* , it would be always possible to fit both random and patchwise models to the measured data.

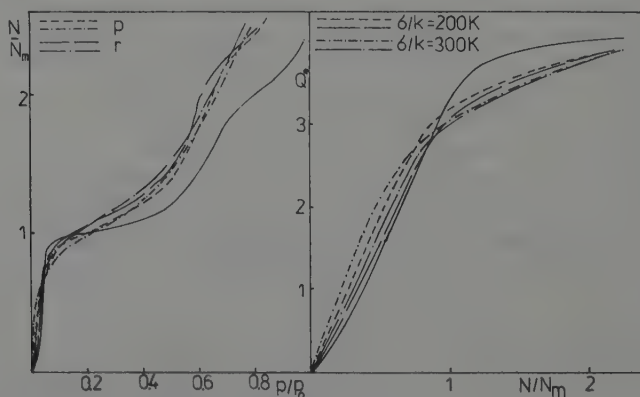


Fig. 1. A comparison of the adsorption isotherms and the quantities $Q^* = (Q_{1mm}(0) - Q_{1mm}(N))/N_m kT$ evaluated for the system A at $T = 310$ K. The solid line was computed assuming that the adsorbent surface is homogeneous. The symbol r and p denote the random and patchwise topographic distributions, whereas σ is the variance of the Gaussian distribution

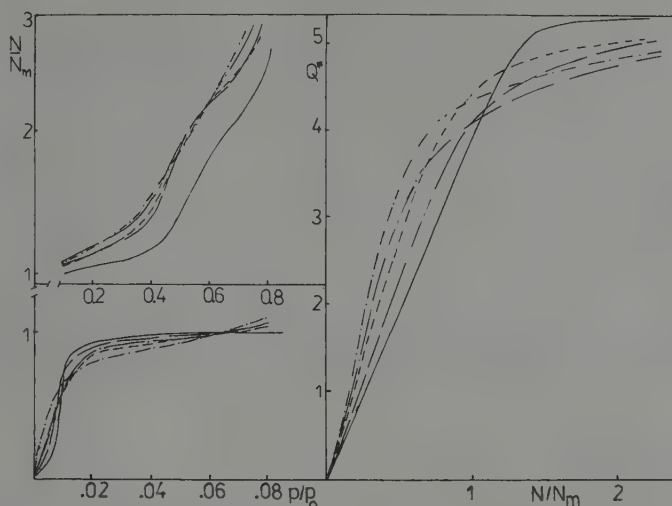


Fig. 2. The same as in Fig. 1, but for the system *B*

In order to illustrate this point, we have performed numerical analysis of the experimental data for the immersional system water-quartz Sifroco C-600 [25]. The model considered by us has five adjustable parameters. These are N_m , ϵ , ϵ_g , r_0/a_0 and the variance of the Gaussian distribution σ . To limit the number of these parameters, the monolayer capacity $N_m = 68 \mu\text{moles/g}$ was determined from the classical BET equation. Moreover, we arbitrarily set $r_0/a_0 = 1$. The last assumption leads to about nine

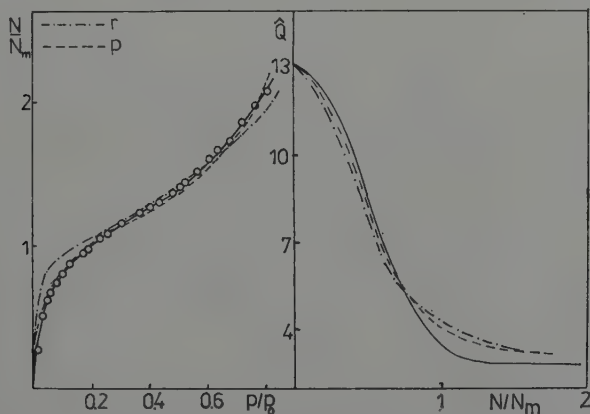


Fig. 3. A comparison of the experimental adsorption isotherm and heats of immersion $Q = Q_{\text{imm}}(N)/N_m kT$ (the solid line and circles) with theoretical curves computed assuming random (*r*) and patchwise (*p*) topography of adsorbing sites. The values of all parameters used in calculations are given in the text

times weaker molecule-solid interactions for molecules in the second adlayer in comparison with the first one. Such fast decay of the molecule-solid potential is confirmed by the experimental data [25]. The remaining parameters were determined from analysis of experimental adsorption isotherm. For the patchwise model we obtained $\varepsilon_g/k = 390$ K, $\varepsilon/k = 1900$ K and $\sigma/k = 380$ K, whereas the assumption of the random topography led to $\varepsilon_g/k = 400$ K, $\varepsilon/k = 1950$ K and $\sigma/k = 350$ K. Unfortunately, because of the lack of accurate adsorption data at very low pressures, only a rough estimation of the molecule-solid energy parameter was possible. Consequently, the above parameters should be treated as approximate ones, and a special care must be undertaken while discussing their physical significance. Figure 3 compares the experimental and theoretical adsorption isotherms of water-vapour quartz at $T = 304$ K and the dependences of $Q_{\text{imm}}(N)$ upon the precoverage, evaluated assuming that $Q_{\text{imm}}(0) = 2.2$ mJ/g [25].

Acknowledgement

This work as supported by CPBP under the Grant No. 05.03.02.22

References

- [1] CHESICK, J. J., and A. C. ZETTMAYER: *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 1217.
- [2] ZETTMAYER, A. C.: *Chemistry and Physics of Interface*, Amer. Chem. Soc. Publications, Washington D.C., 1969, and the reference quoted therein.
- [3] TARASEVICH, J. J., and F. D. OVSCHARENKO: *Adsorption on Clay Minerals*, Kiev: Naukova Dumka 1975.
- [4] CASES, J., and M. FRANCOIS: *Agronomie* **2** (1982) 931.
- [5] DEKANY, I., F. SZANTO and L. G. NAGY: *J. Coll. Interface Sci.* **109** (1986) 376.
- [6] RUDZIŃSKI, W., and S. PARTYKA: *J. Coll. Interface Sci.* **89** (1982) 25.
- [7] DEKANY, I., F. SZANTO and W. RUDZIŃSKI: *Acta Chim. Hung.* **114** (1983) 283.
- [8] RUDZIŃSKI, W., and S. PARTYKA: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **77** (1981) 2577.
- [9] RUDZIŃSKI, W., and J. ZAJAC: *Acta Geodeat., Geophys. et Montanist. Hung.* **20** (1985) 337.
- [10] VAN DONGEN, R. M., and J. C. P. BROEKHOFF: *Surface Sci.* **18** (1969) 462.
- [11] PILORZ, K., and S. SOKOŁOWSKI: *Z. phys. Chemie, Leipzig* **265** (1984) 929.
- [12] NICHOLSON, O.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **71** (1975) 238.
- [13] JARONIEC, M., M. BOROWKO and J. K. GARBACZ: *Thin Solid Films* **54** (1978) L1.
- [14] NICHOLSON, D., and R. G. SILVESTER: *J. Coll. Interface Sci.* **62** (1977) 447.
- [15] DE OLIVIERA, M. J., and R. B. GRIFFITHS: *Surface Sci.* **71** (1978) 687.
- [16] BARKER, J. A.: *Lattice Theories of the Liquid State*, Oxford: Pergamon Press 1963.
- [17] JARONIEC, M., A. PATRYKIEW and M. BOROWKO: *Progr. Surf. Memb. Sci.* vol. 14, Academic Press 1981.
- [18] JARONIEC, M., and P. BRÄUER: *Surf. Sci. Reports* **6** (1986) 1.
- [19] STEELE, W. A.: *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Oxford: Pergamon Press 1974.
- [20] HILL, T. L.: *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 762.
- [21] DORMANT, L. M., and A. W. ADAMSON: *J. Coll. Interface Sci.* **75** (1980) 23.
- [22] CEROFOLINI, G. F.: *J. Low Temp. Phys.* **6** (1972) 473.
- [23] HARRIS, L. B.: *Surface Sci.* **13** (1969) 377.
- [24] SOKOŁOWSKA, Z., A. PATRYKIEW and S. SOKOŁOWSKI: *Pol. J. Soil Sci.* **22** (1989) 45.
- [25] PARTYKA, S., F. ROUQUEROLL and J. ROUQUEROLL: *J. Coll. Interface Sci.* **68** (1979) 21.

Die Bestimmung der Tolmanschen δ -Längen von Flüssigkeiten

Von N. Gorski¹

Mit 1 Abbildung und 2 Tabellen

(Eingegangen am 8. Oktober 1987)

Abstract

The Tolman's δ -parameter was determined by thermodynamic characteristics of liquids. An experimental possibility of determination of the δ -length was discussed. The δ -length of H_2O has been calculated in the temperature range from $-40^\circ C$ to $20^\circ C$ on the basis of excess free energy and volume.

Einführung

Bekanntlich stellt die von TOLMAN [1] eingeführte δ -Länge, die ihrem physikalischen Sinn nach die Differenz zwischen den Radien der äquimolekularen Trennfläche R_e und der Spannungsoberfläche R_s ,

$$\delta = R_e - R_s \quad (1)$$

angibt, einen zentralen Parameter in der Thermodynamik der gekrümmten Phasen von GIBBS-TOLMAN [2] dar. Gemäß dieser Theorie wird die Oberflächenspannung von Tröpfchen in Abhängigkeit von ihren Größen R_s in erster Näherung nur durch die Tolmansche δ -Länge bestimmt.

$$\sigma = \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{R_s} \right) \quad (2)$$

σ_∞ ist dabei die Oberflächenspannung der ebenen Fläche. In Anbetracht dieser Bedeutung der δ -Werte wurden beachtliche Anstrengungen zu ihrer Bestimmung unternommen. Allein der Ermittlung der δ -Länge des flüssigen Ar in der Nähe seines Tripelpunktes sind mehrere Arbeiten gewidmet [3–9]. Die in diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse führten zu der Vorstellung, daß die δ -Längen durchweg positiv sind ($\delta > 0$) und ihren absoluten Größen nach nahezu den zwischenmolekularen Abständen d in Flüssigkeiten entsprechen sollen $\delta \approx d$ [3–11].

In letzter Zeit erschien in der Literatur eine Vielzahl von Arbeiten, die auf eine mehrschichtige Natur der δ -Längen hindeuten. FALLS, SCRIVEN und DAVIS [12] fanden einen strengen Zusammenhang zwischen dem δ -Parameter und dem Radius der Spannungsoberfläche R_s . Ihren Ergebnissen nach soll bei $R_s \geq 8d$ die δ -Länge nahezu Null sein. Mit Abnahme von R_s nimmt sie zu, und bei kleinen R_s -Werten sind die beiden Größen schon vergleichbar. Zu ähnlichen Ergebnissen führen auch Computer-Simulationen für Lennard-Jones-Flüssigkeiten mit der molekulardynamischen Methode in

¹ Dr. N. GORSKI, Bruno-Leuschner-Straße 6, Leipzig, DDR-7025.

thermodynamischer Näherung des δ -Parameters [13]. Sie zeigen z. B., daß bei der Abnahme von R_s von $5,85d$ bis $1,79d$ die δ -Länge von $0,27d$ auf $0,63d$ ansteigt. Allerdings geben diese Berechnungen bei mechanischer Näherung der Definition des Drucktensors δ -Werte, die keinen strengen Zusammenhang mit den Tröpfchengrößen zulassen. Andererseits weisen aber die Berechnungen im Rahmen der MFT-Methode (Mean Field Theory) in thermodynamischer Näherung ebenso, wie die schon zitierten MD-Berechnungen, auf eine enge Bindung der δ -Längen mit den Tröpfchengrößen hin [14]. Es wurde unter anderem gefunden, daß die Erhöhung der Teilchenzahl im Tröpfchen von 100 auf 1816 die δ -Längen von $(0,74 \pm 0,0002) d$ auf $(0,07 \pm 0,12) d$ absinken läßt. Jedoch wäre es unter Berücksichtigung der Bestimmungsgenauigkeit der δ -Längen zur Zeit noch vermessen, diesen rapiden Abfall in dem Sinne zu interpretieren, daß im Grenzfall $R_s \rightarrow \infty$, d. h. für die ebene Fläche, die δ -Länge gleich Null sein soll.

In einer Reihe von Arbeiten wurden aber auch entgegengesetzte Ergebnisse erzielt. So fanden HEMINGWAY, HENDERSON und ROWLINSON [15], daß die δ -Längen für Tröpfchen fast nicht von deren Größen abhängen. Sie sind negativ und haben den Wert $\delta = -0,4d$. Eine mehrschichtige Abhängigkeit δ von R_s wurde in [16] festgestellt. Danach sollen die δ -Längen großer Tröpfchen durchweg negativ sein. Im Zuge der Abnahme der Tröpfchengrößen steigen sie aber an, um bei R_s von $\approx 25 \dots 27 \text{ \AA}$ einem Vorzeichenwechsel zu unterliegen, bei weiterem Absinken der Radien wachsen sie weiter an.

Aus diesem kurzen Überblick der neuesten Literatur ist ersichtlich, daß trotz großer Anstrengungen zur Zeit noch keine allgemeingültige Meinung bezüglich der Tolmanlängen von Flüssigkeiten existiert. Dieser Sachverhalt findet seine Erklärung in gewissen Unzulänglichkeiten beim rein theoretischen Herangehen an die Lösung des Problems der δ -Werte. Eine Reihe von Schwierigkeiten, mit denen die theoretischen Bestimmungsmethoden gegenwärtig noch behaftet sind, z. B. die Wahl des begründeten Dichteprofiles entlang des Tröpfchens, aber auch die Angabe des adäquaten zwischenmolekularen Wechselwirkungspotentials, schwächen derart die mathematische Strenge des Berechnungsverfahrens, daß die dabei erhaltenen Ergebnisse ihre Unbedingtheit verlieren.

Die Lösung des Problems der δ -Längen verlangt daher zur Zeit in erster Linie die Erarbeitung geeigneter experimenteller Bestimmungsmethoden bzw. solcher theoretischer Verfahren, die sowohl die Vorgabe des Dichteprofiles als auch des zwischenmolekularen Potentials umgehen.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, inwieweit sich die δ -Tolmanlängen aus thermodynamischen Überlegungen ableiten lassen.

Ableitung der Grundgleichung

Gegenwärtig ist die allgemeine Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Druck theoretisch noch nicht geklärt [17]. Wegen des Fehlens geeigneter experimenteller Untersuchungsmethoden wurden auch keine empirischen Zusammenhänge zwischen σ und P gefunden. Für die Bestimmung der funktionellen Abhängigkeit der beiden

Größen wollen wir von dem früher erhaltenen Zusammenhang [18] zwischen der Temperatur des Tripelpunktes T_m und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ausgehen

$$\frac{n}{2}RT_m = \sigma V^{2/3}N^{1/3}, \quad (3)$$

n – Zahl der beim Schmelzvorgang angeregten Freiheitsgrade des Moleküls,

R – universelle Gaskonstante,

V – Molvolumen der Flüssigkeit,

N – Avogadrosche Zahl.

Wie gezeigt wurde [18], verknüpft diese Gleichung die physikalischen Größen der einfachen atomaren und molekularen Flüssigkeiten mit der Genauigkeit ihrer experimentellen Bestimmung. Außerdem entspricht sie völlig dem fundamentalen Schmelzprinzip von LINDEMANN (s. Anhang).

Für die Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur gemäß der Bez. (3) gilt

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m d\sigma}{\sigma dP} + \frac{2}{3} \frac{T_m dV}{V dP}. \quad (4)$$

Ersetzen wir jetzt den linken Teil der Gl. (4) entsprechend der Clausius-Clapeyronschen-Beziehung

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m(V_2 - V_1)}{\Delta H}, \quad (5)$$

V_2 – und V_1 – Molvolumina der flüssigen und festen Phase

ΔH – Schmelzenthalpie im Tripelpunkt

und unter Berücksichtigung des Kompressibilitätskoeffizienten

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T \quad (6)$$

so erhalten wir für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Druck

$$\frac{d\sigma}{dP} = \frac{\sigma(V_2 - V_1)}{\Delta H} + \frac{2}{3} \sigma \kappa. \quad (7)$$

Formt man diese Beziehung um

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \left(\frac{V_2 - V_1}{\Delta H} + \frac{2}{3} \kappa \right) dP \quad (8)$$

und integriert anschließend über σ_2 und σ_1 bzw. über den entsprechenden Drücken P_2 und P_1 , dann erhält man

$$\ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \left(\frac{V_2 - V_1}{\Delta H} + \frac{2}{3} \kappa \right) (P_2 - P_1). \quad (9)$$

Somit soll sich die Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Druck exponentiell ändern

$$\sigma_2 = \sigma_1 \exp\left(\frac{V_2 - V_1}{\Delta H} + \frac{2}{3}\kappa\right)(P_2 - P_1). \quad (10)$$

Gestützt auf diese Abhängigkeit untersuchen wir jetzt den Einfluß der Krümmung auf die Oberflächenspannung. Für die ebene Fläche gelten definitionsgemäß die Bedingungen $\sigma_1 = \sigma_\infty$ und $P_1 = 0$, für die gekrümmte Fläche dagegen $\sigma_2 = \sigma$ und $P_2 = P$. Der Druck P wird dabei durch die Laplace-Young-Beziehung bestimmt

$$P = \frac{2\sigma}{R_s}. \quad (11)$$

Setzt man jetzt diese Ausdrücke in (10) ein, dann erhält man für die gesuchte Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Krümmungsradius R_s

$$\sigma = \sigma_\infty \exp\left[-2\left(\frac{V_2 - V_1}{\Delta H} + \frac{2}{3}\kappa\right)\frac{\sigma}{R_s}\right]. \quad (12)$$

Das negative Vorzeichen im Exponent kommt auf Grund der unterschiedlichen Vorzeichen des Laplaceschen und des hydrostatischen Druckes zustande. Um die gewünschte Beziehung für die δ -Tolmanschen Längen zu erhalten, zerlegen wir die Gl. (12) in eine Reihe und begnügen uns innerhalb der Grenzen kleiner Exponentwerte mit den zwei ersten Gliedern. Im Ergebnis erhält man

$$\sigma = \sigma_\infty \left[1 - 2\left(\frac{V_2 - V_1}{\Delta H} \sigma + \frac{2}{3}\sigma\kappa\right)R_s^{-1}\right]. \quad (13)$$

Die Gegenüberstellung dieses Ausdruckes mit Gl. (2) führt schließlich zu der gesuchten Gleichung für die δ -Länge

$$\delta = \frac{\sigma(V_2 - V_1)}{\Delta H} + \frac{2}{3}\sigma\kappa. \quad (14)$$

Tabelle 1. δ -Längen von Flüssigkeiten in ihren Trippelpunkten

Fl.	T_m	σ	$V_2 - V_1$	H	$\frac{\sigma(V_2 - V_1)}{\Delta H}$	$10^{11}\kappa$	$\frac{2}{3}\sigma\kappa$	δ
	[K]	$\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}}\right]$	$\left[\frac{\mu\text{m}^3}{\text{Mol}}\right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{Mol}}\right]$	[nm]	$\left[\frac{\text{m}^2}{\text{N}}\right]$	[nm]	[nm]
	[19]	[20]	[19]	[19]		[21]		
Ne	24,54	5,87	2,15	335,4	0,038	409 [24]	0,016	0,054
Ar	83,78	13,1	3,53	1175,7	0,040	204 [25]	0,018	0,058
Kr	115,95	16,3	4,48	1635,9	0,045	167* [26]	0,019	0,064
Xe	161,36	18,7	5,60	2296,6	0,046	160* [27]	0,021	0,067
CCl_4	250,4	30,77* [22]	3,37	2416,7	0,050	78,4	0,016	0,066
C_6H_6	278,5	31,0* [23]	11,0	9831	0,035	84,0*	0,017	0,052

* extrapolierte Werte

Es zeigt sich, daß die δ -Länge durch thermodynamische Charakteristiken bestimmt wird, die gegenwärtig für eine große Anzahl von Flüssigkeiten bekannt sind. Dadurch werden die Tolmanlängen leicht zugänglich. In Tab. 1 sind nach Gl. (14) berechnete δ -Längen einer Reihe von Flüssigkeiten in ihren Tripelpunkten zusammengestellt.

Diskussion

Die in Tab. 1 angegebenen δ -Werte, die im Mittel $\delta \approx 0,15d$ betragen, sind mit theoretischen Abschätzungen dieser Größen von TOLMAN $\delta \approx (0,25 \dots 0,6)d$ [28], IRVING und KIRKWOOD $\delta = 1/3d$ [29] bzw. von HARASIMA $\delta = 5/9d$ [30] vergleichbar. Genauer aber lassen sich die hier erhaltenen δ -Werte durch Ergebnisse aus Computorexperimenten charakterisieren. NISHIOKA [31] hat aus Untersuchungen an Ar-Clustern nach der Monte-Carlo-Methode, einen analytischen Ausdruck für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Cluster von der in sie eingehenden Anzahl der Atome n abgeleitet

$$\sigma = \sigma_{\infty}(1 - 0,67n^{-1/3} + 5,56n^{-2/3} \dots) \quad (15)$$

Für die gleiche Abhängigkeit erhielt UANG [8] die etwas abweichende Beziehung

$$\sigma = \sigma_{\infty}(1 - 2,68n^{-1/3} + 5,38n^{-2/3} \dots), \quad (16)$$

bei deren Ableitung die bekannte Gleichung von Gibbs-Tolman-Koenig-Buff zugrunde gelegt wurde. Außerdem hatte der Autor für die δ -Länge des flüssigen Ar einen durch ihn theoretisch ermittelten Wert von 0,3 nm eingesetzt. An Hand der hier abgeleiteten Gl. (12) erhält man unter Berücksichtigung der ersten drei Glieder der Zerlegungsreihe mit der δ -Länge von 0,058 nm (Tab. 1) und der Dichte des flüssigen Ar im Tripelpunkt von $\rho = 0,02135 \text{ Å}^{-3}$ [8] folgenden Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der Clustergröße

$$\sigma = \sigma_{\infty}(1 - 0,52n^{-1/3} + 0,134n^{-2/3} \dots) \quad (17)$$

In Tab. 2 wurden die an Hand dieser drei Beziehungen berechneten σ/σ_{∞} -Werte gegenübergestellt. Die beste Übereinstimmung mit den Monte-Carlo-Angaben zeigen die Werte aus der hier abgeleiteten Gl. (17).

Betrachten wir jetzt die Möglichkeiten der direkten experimentellen Bestimmung der Tolmanlängen an Hand der hier erhaltenen Resultate. Aus den Beziehungen (14) und (7) ist ersichtlich, daß die Druckabhängigkeit der Oberflächenspannung direkt zur δ -Länge führt

$$\frac{d\sigma}{dP} = \delta \quad (18)$$

Hier muß vermerkt werden, daß eben diese Beziehung durch HILL [32] aus streng thermodynamischen Überlegungen schon vor mehr als 30 Jahren hergeleitet wurde, was aber nicht zur Ableitung einer experimentellen Bestimmungsmethode für den δ -Parameter aus dieser einfachen Abhängigkeit führte.

Tabelle 2. Relative Größen der Oberflächenspannung der Ar-Cluster

n	R	σ/σ_∞		
	[nm]	[15]	[16]	[17]
10^4	4,8	0,981	0,887	0,976
10^6	22,4	0,994	0,974	0,995
10^8	48,3	0,999	0,994	0,998
10^{10}	482,5	1,000	0,999	1,000

Die Analyse der entsprechenden diesbezüglichen experimentellen Arbeiten erklärt diese Sachlage. Der Grund dafür liegt darin, daß in derartigen Untersuchungen der benötigte Druck durch komprimierte Gase wie CO_2 , CH_4 , C_2H_6 und C_4H_{10} [33] hergestellt wird. Es ist aber gut bekannt, daß alle Gase besonders bei hohen Drücken sich in Flüssigkeiten lösen. Diese Löslichkeit bewirkt eine drastische Veränderung der Oberflächenspannung, die mehrfach den Effekt des hydrostatischen Druckes auf σ übersteigt. Unter diesen Bedingungen ist die Ermittlung des reinen hydrostatischen Anteils an der Veränderung von σ eine schwierige und bis jetzt nicht gelöste Aufgabe. Die Verwendung schwerlöslicher Gase, z. B. He verbessert, wie die Untersuchungen zeigen, wesentlich die experimentelle Situation. In diesem Fall tritt schon keine Abnahme der Oberflächenspannung mit dem Druck auf [34], was für alle anderen Gase typisch ist. Allerdings muß auch hier berücksichtigt werden, daß bei den hohen Drücken, bei denen der hydrostatische Effekt in der Oberflächenspannung experimentell bemerkbar wird, die Löslichkeit des He bzw. seine Adsorption schon nicht mehr vernachlässigt werden darf.

Gegenwärtig scheint ein anderer Weg der experimentellen Bestimmung der δ -Längen erfolgversprechend. Kürzlich wurde gezeigt [35], daß das Differential der Oberflächenspannung nach dem Druck an Hand der Exzeßwerte des Volumens V_{ex} und der freien Energie G_{ex} aus der Gleichung

$$\frac{d\sigma}{dP} = \frac{\sigma V_{\text{ex}}}{G_{\text{ex}}} + \frac{2}{3} \sigma \kappa \quad (19)$$

bestimmt werden kann. Die strukturelle Ähnlichkeit dieser Beziehung mit der hier abgeleiteten Gl. (7) fällt ins Auge. Gestützt auf (19) läßt sich unter Berücksichtigung der Beziehung (18) für die δ -Länge schreiben

$$-\delta = \frac{\sigma V_{\text{ex}}}{G_{\text{ex}}} + \frac{2}{3} \sigma \kappa. \quad (20)$$

Das negative Vorzeichen bei δ entsteht, wie in Gl. (12), in Folge der unterschiedlichen Vorzeichen des Laplaceschen und des Außendruckes. Die thermodynamischen Exzeßgrößen sind hier ein Produkt der Krümmung der Trennfläche. Gegenwärtig sind sie im Prinzip zugänglich. Damit entsteht auf ihrer Grundlage eine reale Möglichkeit für die Bestimmung der δ -Längen von Flüssigkeiten.

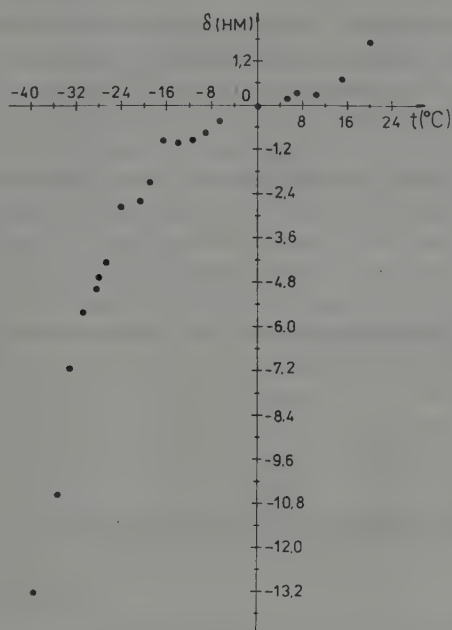


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit der Tolmanschen δ -Längen von H_2O
Korr.: Ordinate σ (nm)

Als Beispiel sei auf die Untersuchungen von LEYENDEKKERS und HUNTER [35] hingewiesen, die im breiten Temperaturbereich die Exzeßgrößen V_{ex} und G_{ex} sowohl für Normalwasser als auch für unterkühltes Wasser bestimmt hatten. Ausgehend von diesen V_{ex} , G_{ex} -Werten haben wir an Hand der Beziehung (20) die δ -Länge für beide Wasserbereiche ermittelt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Bemerkenswert ist der Verlauf der $\delta(t)$ -Abhängigkeit. Im Tripelpunkt besitzt die δ -Länge einen minimalen absoluten Wert. Mit Abnahme bzw. Zunahme der Temperatur steigen ihre absoluten Werte an. Von besonderem Interesse ist diese Zunahme im unterkühlten Bereich. Es entsteht der Eindruck, als ob in der Nachbarschaft der Temperatur um $t \approx -40^\circ\text{C}$ eine Singularität auftritt.

Anhang

Es kann gezeigt werden, daß die Ausgangsgleichung (3) dem fundamentalen Schmelzkriterium von LINDEMANN [36] entspricht. Das Lindemannsche Kriterium stellt fest, daß im Schmelzpunkt das Verhältnis zwischen der mittleren Schwingungsamplitude der Atome und dem atomaren Abstand eine Konstante ist

$$L = \frac{(\bar{d}^2)^{1/2}}{d} = \text{const.}$$

Zahlreiche experimentelle Überprüfungen haben gezeigt, daß dieses Kriterium für eine breite Stoffklasse bis zu Drücken von einigen zehntausenden Atmosphären gültig ist [37]. Aus dem mannigfaltigsten experimentellen Material wurde gefunden, daß der Parameter L sehr schwach von der Natur der festen Substanz abhängt und gleich $\approx 0,11$ [38] ist. Der Übergang zu Flüssigkeiten wird gemäß den Untersuchungen von Ar-, Kr- und Xe-Clustern [39] mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode mit einer Verdoppelung des L -Wertes im Schmelzpunkt begleitet. Dieser Befund wird auch durch die direkte experimentelle Bestimmung des L -Kriteriums der Flüssigkeiten bekräftigt. So fanden PROCHORENKO und FISCHER [40–42] aus der Breite des ersten Peaks der radialen Verteilungsfunktion der Dichte von Flüssigkeiten für dieses Kriterium einen Wert von $\approx 0,25$.

Der L -Wert läßt sich auch auf der Grundlage der Gl. (3) abschätzen. Für ein Atom nimmt die genannte Beziehung folgende Gestalt an

$$\frac{n}{2} k_B T_m = \sigma \left(\frac{V}{N_A} \right)^{2/3} \quad (21)$$

k_B -Boltzmannsche Konstante.

Durch Ersetzen des in Klammern stehenden Gliedes durch die Beziehung

$$\left(\frac{V}{N_A} \right)^{2/3} = d^2 \quad (22)$$

erhält man den Ausdruck

$$\frac{n}{2} k_B T_m = \sigma d^2. \quad (23)$$

Teilt man jetzt die beiden Seiten dieser Gleichung durch 6 und schreibt sie in folgende Form

$$\frac{k_B T_m}{12\sigma} = \frac{d^2}{6n} \quad (24)$$

um, dann stellt man fest, daß die linke Seite der Gl. (24) nichts anderes ist als die mittlere quadratische Größe \bar{d}^2 der Fluktuation des zwischenmolekularen Abstandes d . In der Tat läßt sich, wie schon gezeigt wurde [43, 44], die freie Energie F von unassozierten Flüssigkeiten durch die Beziehung

$$F = 6\sigma V^{2/3} N_A^{1/3} \quad (25)$$

wiedergeben. Für ein Teilchen gilt dann unter Berücksichtigung von Gl. (22)

$$f = 6\sigma d. \quad (26)$$

An Hand des fundamentalen Gesetzes der Fluktuationsgrößen

$$\bar{d}^2 = \frac{k_B T}{d^2 f / d(d)^2} \quad (27)$$

erhält man somit für die mittlere quadratische Fluktuation des zwischenmolekularen Abstandes für $T = T_m$ einen Wert von

$$\bar{d}^2 = \frac{k_B T_m}{12\sigma}. \quad (28)$$

Aus den Gl. (24) und (28) kann für die relative mittlere quadratische Fluktuation des zwischenmolekularen Abstandes gefolgert werden

$$\frac{(\bar{d}^2)^{1/2}}{d} = \left(\frac{1}{6n} \right)^{1/2}. \quad (29)$$

Andererseits wurde festgestellt [18], daß für atomare Flüssigkeiten die im Schmelzprozeß angeregte Anzahl der Freiheitsgrade einen Wert von $n = 3$ annimmt. Mit $n = 3$ erhält man für den Lindemannschen Parameter von Flüssigkeiten eine Größe von $L = 0,236$. Sie stimmt, wie zu sehen ist, sowohl mit der aus experimentellen Bestimmungen [40–42] als auch aus Simulationsuntersuchungen [39] überein.

Der Autor fühlt sich verpflichtet, Dr. Y. M. OSTANEWITSCH (VIK Dubna, UdSSR) und Prof. J. LEONHARDT (ZfI, Leipzig, DDR) für die Unterstützung und das Interesse an der Arbeit zu danken.

Schrifttum

- [1] TOLMAN, R. C.: J. Chem. Phys. **17** (1949) 333.
- [2] ONO, S., und S. KONDO: Handbuch der Physik. Eds. S. FLÜGGE: Berlin: Springer 1960.
- [3] KIRKWOOD, J. G., und F. P. BUFF: J. Chem. Phys. **17** (1949) 338.
- [4] HILL, T. L.: J. Chem. Phys. **20** (1952) 141.
- [5] PLESNER, I. W., und O. PLATZ: J. Chem. Phys. **48** (1968) 5361.
- [6] TOXWAERD, S.: Mol. Phys. **26** (1973) 91.
- [7] RAO, M., und B. J. BERNE: Mol. Phys. **37** (1979) 455.
- [8] UANG, Y. H.: Phys. Rev. A **22** (1980) 758.
- [9] ЕРМАКОВ, Г. В., und H. М. СЕМЕНОВА: Фазовые превращения и неравновесные процессы. Свердловск: АН СССР, УИЦ 1980.
- [10] CHOI, D. S., M. S. JHON und H. EYRING: J. Chem. Phys. **53** (1970) 2608.
- [11] AHN, W. S., M. S. JHON, H. PARKUND und S. CHANG: J. Colloid. Interface Sci. **38** (1972) 605.
- [12] FALLS, A. H., L. E. SCRIVEN und H. T. DAVIS: J. Chem. Phys. **75** (1981) 3986.
- [13] THOMPSON, S. M., K. E. GUBBINS, J. P. R. B. WALTON, R. A. R. CHANTRY und J. R. ROWLINSON: J. Chem. Phys. **81** (1984) 530.
- [14] LEE, D. J., M. M. TELO DA GAMA und K. E. GUBBINS: J. Chem. Phys. **85** (1986) 490.
- [15] HEMINGWAY, S. Y., J. R. HENDERSON und J. S. ROWLINSON: Faraday Symp. London: R. Soc. Chem. **16** (1982) 33.
- [16] GUERMEUR, R., F. BIQUARD und C. JACOLIN: J. Chem. Phys. **82** (1985) 2040.
- [17] РУСАHOV, А. И.: Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л. О.: Химия 1967.
- [18] GORSKI, N.: Isotopenpraxis **20** (1984) 217.
- [19] MOELWYN-HYGES: Physikalische Chemie. Stuttgart: Georg-Thieme.
- [20] BUFF, F. P., und R. A. LOVETT: Simple Dense Fluids. Eds. M. L. FRISCH und R. A. SALSBERG: New York: Academic Press 1968.
- [21] Handbook of Chemistry and Physics. 57th Edition: CRC-Press 1976–1977.
- [22] RAMSAY, W., und J. SHIELDS: Phil. Trans. **184** (1893) 647.
- [23] МУРАТОВ К. М.: ЖФХ **8** (1980) 2088.

- [24] NAUGLE, D. G.: J. Chem. Phys. **56** (1972) 5730.
- [25] ROWLINSON, J. S.: Liquids and Liquid Mixtures. Butterworths 1959.
- [26] STREETT, W. B., und L. A. K. STAVELEY: J. Chem. Phys. **55** (1971) 2495.
- [27] STREETT, W. B., L. S. SAGAN und L. A. K. STAVELEY: J. Chem. Thermodyn. **5** (1973) 633.
- [28] TOLMAN, R. C.: J. Chem. Phys. **17** (1949) 118.
- [29] IRVING, J. H., und J. G. KIRKWOOD: J. Chem. Phys. **18** (1950) 817.
- [30] HARASIMA, A.: Adv. Chem. Phys. **1** (1958) 203.
- [31] NISHIOKA, K.: Phys. Rev. A **16** (1977) 2143.
- [32] HILL, T. L.: J. Phys. Chem. **56** (1952) 526.
- [33] IHO, C., D. NEALON, S. SHOGBOLA und A. D. KING: J. Colloid. Interface Sci. **65** (1976) 141.
- [34] SLOVINSKI, E. J., E. E. GATES und C. E. WARING: J. Phys. Chem. **61** (1957) 808.
- [35] LEYENDEKKERS, J. V., und R. J. HUNTER: J. Chem. Phys. **82** (1985) 1447.
- [36] LINDEMANN, F. A.: Phys. Zs. **11** (1910) 609.
- [37] СТИЩОВ, С. М.: УФН **96** (1968) 467, **114** (1974) 3.
- [38] GILVARRY, J. J.: Phys. Rev. **103** (1956) 1700.
- [39] Kaelberer, J. B., und R. D. ETTERS: J. Chem. Phys. **66** (1977) 3233.
- [40] ПРОХОРЕНКО, В. К., und И. З. ФИШЕР: ЖФХ **31** (1957) 2145.
- [41] ПРОХОРЕНКО, В. К., und И. З. ФИШЕР: ЖФХ **33** (1959) 1852).
- [42] FISCHER, I. Z.: STATISTICAL Theory of Liquids. Chikago: University of Chicago Press 1964.
- [43] GORSKI, N.: ZfI-Mitt. **52** (1982) 39.
- [44] GORSKI, N.: Isotopenpraxis **19** (1983) 196.

Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Zur Beschreibung des gemischten zweiten Virialkoeffizienten im System Methanol-Benzen mit Kombinationsregeln für das (*m*-6-8)-Potential

Von E. Bich, W. Lichtenstein und G. Opel¹

Mit 7 Tabellen

(Eingegangen am 3. Februar 1988)

Abstract

The second cross-virial coefficient B_{12} in the system methanol-benzene was calculated for the range from 373.15 to 623.15 K by means of combining rules for the (*m*-6-8)-potential. In one case the parameters of the (*m*-6-8)-model were used for both pure components, in the second case the parameters of the (*m*-6-8-3)-ansatz were applied for methanol. Furthermore the congruence principle of BRÖNSTED and KOEFOED was tested in calculating the second virial coefficient of equimolar mixtures of methanol-benzene and water-toluene.

1. Einleitung

In der Vergangenheit wurde in vielen Arbeiten der gemischte zweite Virialkoeffizient B_{12} mit Hilfe von Kombinationsregeln für die gemischte Wechselwirkung auf der Basis der Potentialparameter für die reinen Komponenten berechnet. Der Erfolg dieses Verfahrens ist im Prinzip an das Vorliegen konformaler Potentiale und die Angemessenheit der Kombinationsregeln gebunden [1]. Trotzdem wird man zu praktischen Zwecken darauf zurückgreifen, vor allem wenn die Ansprüche an die Genauigkeit nicht besonders hoch sind und dadurch die Einhaltung der oben genannten Bedingungen keine so große Rolle spielt. Bezüglich der Kombinationsregeln findet man in [1] einige Angaben.

In dieser Arbeit gilt unser Interesse dem System Methanol-Benzen, für das die Temperaturfunktion der zweiten Virialkoeffizienten der reinen Komponenten und $B_{12}(T)$ in [2] mitgeteilt wurden. Für dieses System unterscheidet sich die Wechselwirkung in den reinen Komponenten und auch die gemischte Wechselwirkung ist anders. Dennoch haben wir einmal angenommen, daß wir die drei Potentiale u_{11} , u_{22} und u_{12} mit dem (*m*-6-8)-Potential erfassen können. Im Fall von Methanol haben wir den Ansatz auch verändert und mit einem (*m*-6-8-3)-Potentialmodell gearbeitet. Schließlich haben wir noch die wenigen Rechnungen durchgeführt, die für die Prüfung des Brönsted-Koefoedschen Kongruenzprinzips bei den Systemen Methanol-Benzen und Wasser-Toluen erforderlich sind.

¹ Dr. ECKARD BICH, DOZ. DR. WERNER LICHTENSTEIN und Prof. Dr. GÜNTHER OPEL, Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Buchbinderstraße 9, Rostock, DDR-2500.

2. Die Beschreibung der $B(T)$ -Funktion von Methanol und Benzen mit dem $(m-6-8)$ -Potential und von Methanol mit dem $(m-6-8-3)$ -Modell

Unseren Rechnungen liegen die zweiten Virialkoeffizienten von Methanol zugrunde, die in Rostock gemessen und z. T. aus der Literatur entnommen wurden. Es handelt sich um Werte, die am besten die $B(T)$ -Funktion im Bereich von 75 und 350 °C wiedergeben und durch die Gleichung

$$B = + \frac{3472,12}{T_+} - \frac{56310,7}{T_+^2} + \frac{283523}{T_+^3} - \frac{558585}{T_+^4}$$

mit $T_+ = T/100$, B in cm^3/mol und der Standardabweichung $s.d. = 3,85 \text{ cm}^3/\text{mol}$ beschrieben werden. Hinsichtlich der Datenanalyse s. [2, 3]. Für die Virialkoeffizienten von Benzen nahmen wir 105 Werte, von denen 49 in Rostock ermittelt und 56 der Literatur entnommen wurden. Sie überstreichen das Temperaturgebiet von 30 ... 362 °C und stellen die genauesten Daten für B dar. Sie lassen sich durch die Beziehung

$$B = - \frac{105,438}{T_+} - \frac{6471,02}{T_+^2} - \frac{16271,9}{T_+^3} - \frac{5833,56}{T_+^4}$$

mit $T_+ = T/100$, B in cm^3/mol und der Standardabweichung $s.d. = 10,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ beschreiben, s. auch [4].

Zunächst haben wir für die Darstellung des zweiten Virialkoeffizienten von Methanol und Benzen das von HANLEY und KLEIN [5] vorgeschlagene $(m-6-8)$ -Modell verwendet, das das Dipolmoment von Methanol vernachlässigt. Es enthält 4 Parameter und wird durch folgende Gleichungen erfaßt

$$u(r) = \frac{C_m}{r^m} - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} \quad (1)$$

$$C_m = \frac{6 + 2\gamma}{m - 6} \varepsilon r_0^m, \quad (1a)$$

$$C_6 = \frac{m - \gamma(m - 8)}{m - 6} \varepsilon r_0^6, \quad (1b)$$

$$C_8 = \gamma \varepsilon r_0^8, \quad (1c)$$

$$\frac{6 + 2\gamma}{m - 6} \left(\frac{r_0}{\sigma} \right)^m - \frac{m - \gamma(m - 8)}{m - 6} \left(\frac{r_0}{\sigma} \right)^6 - \gamma \left(\frac{r_0}{\sigma} \right)^8 = 0. \quad (1d)$$

Wir haben eine Reihe von Werten für den Abstoßungsexponenten vorgegeben und die Parameter σ , r_0 , ε/k und γ durch Iteration angepaßt. Die dafür erhaltenen Werte sind für Methanol in Tab. 1 und für Benzen in Tab. 2 zusammengestellt. Die Daten in Tab. 1 sind durch sehr kleine Werte für σ und r_0 und große ε/k gekennzeichnet. Die σ und r_0 für Benzen (Tab. 2) entsprechen in etwa dem Durchmesser einer Wirkungssphäre für dieses Molekül.

Tabelle 1. Parameter des (*m*-6-8)-Potentials für Methanol^a

<i>m</i>	σ [nm]	r_0 [nm]	ϵ/k [K]	γ	<i>s.d.</i> [cm ³ /mol]
12	0,1852	0,2038	1811	4,798	3,84
15	0,1923	0,2095	1814	3,039	3,84
18	0,1978	0,2140	1818	2,392	3,83
24	0,2063	0,2207	1826	1,802	3,82
30	0,2126	0,2256	1835	1,542	3,82
50	0,2256	0,2356	1858	1,221	3,80
100	0,2392	0,2458	1897	1,040	3,78

^a Die Werte sind gerundet, gerechnet wurde mit mehr StellenTabelle 2. Parameter des (*m*-6-8)-Potentials für Benzen^a

<i>m</i>	σ [nm]	r_0 [nm]	ϵ/k [K]	γ	<i>s.d.</i> [cm ³ /mol]
12	0,5035	0,5532	801,2	5,280	10,6
15	0,5088	0,5534	818,0	3,197	10,6
18	0,5112	0,5530	832,1	2,347	10,6
24	0,5154	0,5518	854,5	1,581	10,6
30	0,5181	0,5505	871,9	1,218	10,6
50	0,5227	0,5469	910,3	0,7321	10,7
100	0,5265	0,5419	956,4	0,4141	10,7

^a Die Werte sind gerundet, gerechnet wurde mit mehr Stellen

Sollen die Koeffizienten C_m , C_6 und C_8 dem physikalischen Gehalt von (1) entsprechen, so müssen für sie alle positive Werte resultieren. Wie unsere Rechnungen zeigen, ist das für Methanol nur bei dem (100-6-8)-Ansatz und für Benzen ab $m = 30$ aufwärts der Fall. In allen anderen Fällen ist C_6 negativ. Dadurch trägt der zweite Term in (1) zum Abstoßungspotential bei, während das Anziehungspotential nur vom letzten Glied beschrieben wird. Auf diesen Effekt wurde bereits in [6] hingewiesen.

Bei Methanol benutzten wir dann das (*m*-6-8-3)-Potential, das wir bereits in [6] einsetzten. Es ergibt sich durch die Addition des Terms für die Wechselwirkung permanenter Dipole

$$u_{DD} = -\frac{\mu^2}{r^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos (\Phi_2 - \Phi_1)) \quad (2)$$

zu (1), entsprechend

$$u = u_{(m-6-8)} + u_{DD}. \quad (3)$$

Die für diesen Ansatz ermittelten Parameter sind in Tab. 3 zusammengestellt. Für das Dipolmoment von Methanol wurde $\mu = 1,70D$ ($1D = 3,3356 \cdot 10^{-30}$ Cm) gesetzt. Die σ und r_0 sind gegenüber den Werten in Tab. 1 angestiegen und ähneln denen, die man

Tabelle 3. Parameter des (*m*-6-8-3)-Potentials für Methanol ^a

<i>m</i>	σ [nm]	r_0 [nm]	ε/k [K]	γ	<i>s.d.</i> [cm ³ /mol]
12	0,2601	0,2863	714,6	4,683	3,72
15	0,2630	0,2869	755,4	2,854	3,71
18	0,2656	0,2876	789,2	2,128	3,71
24	0,2696	0,2888	842,0	1,499	3,71
30	0,2686	0,2857	837,6	1,006	4,01
50	0,2795	0,2922	966,0	0,8746	3,70
100	0,2868	0,2950	1063	0,6961	3,70

^a Die Werte sind gerundet, gerechnet wurde mit mehr Stellen

für einen (*m*-6-3)-Stockmayer-Ansatz erhält [7]. Die ε/k sind gegenüber Tab. 1 stark abgefallen. Auch für dieses Modell ergeben sich negative C_1 -Koeffizienten, doch schon von $m = 24$ ab aufwärts werden sie positiv.

3. Berechnung der Parameter für das Wechselwirkungspotential u_{12} und des gemischten Virialkoeffizienten B_{12}

Zur Berechnung der Parameter des Potentials u_{12} verwendeten wir die in [8] angegebenen Kombinationsregeln, die dort für die Berechnung des Viskositätskoeffizienten σ_{12} vorgeschlagen wurden. Sie lauten:

$$\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2, \quad (4)$$

$$\varepsilon_{12} = \frac{2\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}} \quad (a), \quad \varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2} \quad (b), \quad (5)$$

$$C_{8,12} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{C_{6,11}}{C_{6,22}} \right)^{1/2} C_{8,22} + \left(\frac{C_{6,22}}{C_{6,11}} \right)^{1/2} C_{8,11} \right]. \quad (6)$$

Die Regel (6) stammt aus [9]. Im Gegensatz zu [8] verwenden wir nur

$$m_{12} = m_{11} = m_{22}. \quad (7)$$

Zusätzlich ist die Rechnung nach den Gl. (1a)–(1d) durchzuführen. Ist einer der beiden Koeffizienten $C_{6,11}$ oder $C_{6,22}$ negativ, werden die Wurzeln in (6) imaginär, und diese Kombinationsregel läßt sich nicht anwenden. Sind beide Koeffizienten negativ, sind die Wurzeln in (6) reell, aber man arbeitet mit physikalisch sinnlosen Ansätzen für u_{11} und u_{22} . Die Kombinationsregeln (4)–(7) sollten daher bei Verwendung der Parameter aus Tab. 1 und Tab. 2 nur für $m = 100$ benutzt werden.

Im gemischten Wechselwirkungspotential u_{12} tritt das zweite Glied von (3) nicht auf, da das Dipolmoment von Benzen $\mu = 0$ ist. Es wäre zwar an eine Induktionswechselwirkung zu denken, doch kann diese auch vom zweiten Term in (1) mit erfaßt werden. So sind auch unter Verwendung der Parameter des (*m*-6-8-3)-Modells in Tab. 3 die

Tabelle 4. Gemischte Parameter für das (*m*-6-8)-Potential

	<i>m</i>	σ_{12} [nm]	r_{012} [nm]	ϵ_{12}/k [K]	γ_{12}
a	100 ^c	0,3828	0,3939	1266	0,5824
b	100 ^c	0,3828	0,3939	1337	0,5508
a	30	0,3934	0,4178	854,4	1,324
b	30	0,3934	0,4178	854,6	1,324
a	50	0,4011	0,4199	937,4	0,5744
b	50	0,4011	0,4199	937,4	0,5742
a	100	0,4066	0,4186	1007	0,3737
b	100	0,4066	0,4186	1008	0,3732

^a harmonisches ^b geometrisches Mittel^c Bei der Berechnung dieser Parameter wurden für Methanol der (*m*-6-8)-Ansatz verwendet, bei allen folgenden Daten die Parameter des (*m*-6-8-3)-Modells. Alle angegebenen Werte sind gerundet, gerechnet wurde mit mehr StellenTabelle 5. Mit (*m*-6-8)-Potentialen berechnete Werte für den gemischten zweiten Virialkoeffizienten B_{12}

<i>T</i> [K]	$-B_{12}$ [cm ³ mol ⁻¹]			
		<i>m</i> = 100 [Gl. (5a)]	<i>m</i> = 100 [Gl. (5b)]	Gl. (7) in [2]
373,15	622	737		387
423,15	442	517		283
473,15	332	386		211
523,15	260	301		159
573,15	209	242		121
623,15	172	199		92

Kombinationsregeln (4)–(7) einsetzbar. Aus den oben genannten Gründen sollten sie jedoch auf die Abstoßungsexponenten $m = 30, 50, 100$ beschränkt bleiben. In Tab. 4 haben wir die erhaltenen gemischten Parameter aufgelistet. Ausdrücklich sei betont, daß die sich aus ihnen ergebenden Koeffizienten $C_{m,12}$, $C_{6,12}$ und $C_{8,12}$ alle positiv sind und u_{12} damit physikalisch sinnvoll ist.

Mit den Parametern, die nach den Kombinationsregeln folgen, wurden nun die gemischten zweiten Virialkoeffizienten berechnet. Tabelle 5 enthält die Daten für das (100-6-8)-Potential, die den nach Gl. (7) in [2] folgenden experimentellen Werten gegenübergestellt sind. Die berechneten B_{12} sind im Betrag alle zu groß und stimmen nicht innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus den Messungen sich ergebenden Daten überein. Die Vernachlässigung des Dipolmoments im Potentialansatz für Methanol führt also nicht zu richtigen B_{12} -Werten. Beschreibt man den zweiten Virialkoeffizienten von Methanol dagegen mit dem (*m*-6-8-3)-Ansatz, wird man über die Kombinationsregeln zu den B_{12} -Werten in Tab. 6 geführt. Die Differenzen zu den experimentellen Daten sind dann bei weitem nicht mehr so groß. Die beste Beschreibung der nach Gl. (7)

Tabelle 6. Mit (*m*-6-8)-Potentialen berechnete Werte für B_{12}
(Die Parameter für Methanol sind die des (*m*-6-8-3)-Potentials)

T [K]	$-B_{12}$ [cm ³ mol ⁻¹]		100				Gl. (7) in [2]
	$m = 30$	50		30	50	100	
	[Gl. (5a)]			[Gl. (5b)]			
373,15	336	427	442	337	428	444	387
423,15	250	319	328	250	319	329	283
473,15	192	247	253	192	248	254	211
523,15	152	197	201	152	198	202	159
573,15	122	161	163	122	161	164	121
623,15	99	132	134	99	132	134	92

in [2] erhaltenen Werte erhält man mit dem (30-6-8)-Ansatz für u_{12} , wenn auch die $B_{12}(T)$ -Funktion nach tieferen Temperaturen hin etwas zu flach ausfällt. Der Wert für 373,15 K dürfte nicht mehr innerhalb der experimentellen Fehler liegen.

Es verbietet sich, aus den hier erhaltenen Ergebnissen Schlüsse bezüglich eines „besten“ Abstoßungsexponenten für andere Systeme aus Methanol und einem Kohlenwasserstoff mit großen vielatomigen Molekülen zu ziehen. Dazu müssen erst mehrere Systeme ähnlicher Art über einen großen Temperaturbereich untersucht sein. Die vorliegende Arbeit und die ihr zugrunde liegenden Messungen in [2] sind ein erster Schritt, um solche Verallgemeinerungen zu finden. Man darf jedoch nicht eine zu große Erwartung an die Genauigkeit der Vorausberechnung von gemischten zweiten Virialkoeffizienten richten, da die Bedingung konformaler Potentiale in der Realität nur näherungsweise erfüllt ist.

4. Prüfung des Kongruenzprinzips von Brönsted und Koefoed

Zur Berechnung thermodynamischer Funktionen von Alkanmischungen schlugen BRÖNSTED u. KOEFOED [10] das sogenannte Kongruenzprinzip vor. Dieses Prinzip wurde auch für die Ermittlung von zweiten Virialkoeffizienten in homologen Reihen angewendet [11]. Bei seiner Gültigkeit in unserem Zusammenhang müßte der zweite Virialkoeffizient einer äquimolaren Mischung Methanol–Benzen dem zweiten Virialkoeffizienten B_M einer äquimolaren Mischung Wasser–Toluen gleichen. Da wir für das zweite System Virialkoeffizienten gemessen haben [12], sind wir in der Lage, das Kongruenzprinzip zu prüfen. Wir benutzten die Gl. (4), (5) und (7) in [2] und die Daten in Tab. 4 von [12], um die Werte von B_M für den Molenbruch $x = 0,5$ zu ermitteln. Sie sind in Tab. 7 aufgeführt. Die auftretenden Differenzen liegen nicht in der Summe der Meßfehler, die im Mittel etwa 35 cm³/mol beträgt. Das Kongruenzprinzip ist damit nicht erfüllt, es scheint uns aber, daß es noch eine sehr gute Näherung darstellt.

Tabelle 7. Zweite Virialkoeffizienten der Mischungen Methanol–Benzen und Wasser–Toluen beim Molenbruch $x = 0,5$

T [K]	$-B_M (x = 0,5)$ [cm ³ mol ⁻¹]	
	Methanol–Benzen	Wasser–Toluen
400	441	510
425	373	426
450	320	366
475	277	320
500	241	284
525	212	256

Schrifttum

- [1] MAITLAND, G. C., M. RIGBY, E. B. SMITH und W. A. WAKEHAM: Intermolecular Forces. Their Origin and Determination. Oxford: Clarendon Press 1981.
- [2] PIETZSCH, R., und G. OPEL: Z. phys. Chemie, Leipzig **269** (1988) 705.
- [3] BICH, E., R. PIETZSCH und G. OPEL: Z. phys. Chemie, Leipzig **265** (1984) 396.
- [4] BICH, E., und G. OPEL: Wiss. Z. „Wilhelm-Pieck-Universität“ Rostock **28** (1979) M9, 887.
- [5] HANLEY, H. J. M., und M. KLEIB: J. phys. Chemie **76** (1972) 1743.
- [6] BICH, E., und G. OPEL: Z. phys. Chemie, Leipzig **263** (1982) 470.
- [7] COX, J. D.: Trans. Faraday Soc. **57** (1961) 1674.
- [8] BICH, E., und E. VOGEL: Z. phys. Chemie, Leipzig **262** (1981) 721.
- [9] COHEN, J. S., und R. T. PACK: J. Chem. Phys. **61** (1974) 2372.
- [10] BRÖNSTED, J. N., und J. K. KOEFOED: Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. **22** (1946) 1.
- [11] BARKER, J. A., und M. LINTON: J. Chem. Phys. **38** (1963) 1853.
- [12] NOPPE, R., M. RAMSDORF, W. LICHTENSTEIN und G. OPEL: Z. phys. Chemie, Leipzig **262** (1981) 1157.

Symbolverzeichnis

B	zweiter Virialkoeffizient
B_M	zweiter Virialkoeffizient einer Gasmischung
B_{12}	gemischter zweiter Virialkoeffizient
C_m	Abstoßungskoeffizient
C_6, C_8	Dispersionskoeffizienten
m	Abstoßungsexponent
r_0	Stelle des Potentialminimums
$s.d.$	Standardabweichung
u_{11}, u_{22}	intermolekulare Potential für die beiden reinen Komponenten
u_{12}	gemischtes intermolekulares Potential
γ	Potentialparameter, s. Gl. (1c)
ε	Tiefe der Potentialmulde oder Energieparameter
μ	Dipolmoment
σ	Stoßdurchmesser oder Längenparameter
$\theta_1, \theta_2, \Phi_1, \Phi_2$	Orientierungswinkel

Institute of Chemistry, UMCS, Lublin (Poland)

Prediction of the Heterogeneity Parameters for Adsorption of Multicomponent Liquid Mixtures on Solids

By A. W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec¹ and J. Ościak

With 1 Figure and 1 Table

(Received 8th February 1988)

Abstract

The theoretical foundations for predicting the heterogeneity parameters for adsorption from multicomponent non-electrolytic mixtures over the entire range of concentrations are discussed. Several experimental systems were studied by using the proposed theoretical description.

1. Prediction of multicomponent adsorption from data of single-vapour adsorption

Description of adsorption process from multicomponent solutions in terms of the theory of localized adsorption on heterogeneous solids may be considerably simplified by assuming the existence of special relations among adsorption energies of the mixture components [1]. Such studies were performed for the case of identity of the energy distribution functions for solution components or under the assumption of the complete lack of correlation among adsorption energies for different substances [1]. In the papers [2, 3] a new idea was presented; according to this idea the adsorption energies of all mixture components change in the same way on different surface sites. Thus, the following dependence between the adsorption energies of the substances “*i*” and “*j*” on a site “*” exists:

$$\int_{E_{i,\min}}^{E_i^*} \chi_i(E_i) dE_i = \int_{E_{j,\min}}^{E_j^*} \chi_j(E_j) dE_j = F^* \quad (1)$$

where E_i is the reduced adsorption energy of the *i*-th component, $\chi_i(E_i)$ is the distribution function of adsorption energies and F is the integral distribution function.

Equation (1) is equivalent to the existence of the following dependence between adsorption energies of the components “*i*” and “*j*”:

$$E_j = E_j[F(E_i)] = E_j(E_i); \quad E_i = E_i(E_j). \quad (2)$$

Using the dependences (1) and (2) we may formulate the following form of the well-known integral equation which describes the adsorption from *n*-component liquid mixture on a heterogeneous solid [1]:

$$x_{i,t}^s = \int_0^1 \frac{K_{0i} x_i^l \exp [E_i(F)]}{\sum_{j=1}^n K_{0j} x_j^l \exp [E_j(F)]} dF, \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i^l = 1 \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

¹ Prof. Dr. M. JARONIEC, Plac M. Curie Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Poland.

Above, $x_{i,s}^s$ is the mole fraction of the i -th component in the surface phase, x_i^l is the mole fraction of this component in the bulk phase, and K_i is the equilibrium constant connected with adsorption energy ε :

$$K_i = K_{0i} \exp(E_i) \quad E_i = \varepsilon_i/RT \quad (4)$$

where K_{0i} is the entropy factor and ε_i is the adsorption energy of the i -th component.

Defining the deviation of reduced adsorption energy E_i from the mean energy \bar{E}_i as follows:

$$z_i(F) = E_i(F) - \bar{E}_i \quad \bar{E}_i = \int_0^1 E_i(F) dF \quad (5)$$

we obtain another form of the integral eq. (3):

$$x_{i,s}^s = \int_0^1 \frac{K_i x_i^l \exp[z_i(F)]}{\sum_{j=1}^n K_j x_j^l \exp[z_j(F)]} dF \quad (6)$$

where the constant K_i is connected with the mean energy \bar{E}_i :

$$K_i = K_{0i} \exp(\bar{E}_i) \quad (7)$$

In comparison to the known form of integral equation [1] containing a complicated multidimensional distribution function $\chi(E_1, E_2, \dots, E_n)$, eq. (6) is the single integral much more convenient for analytical and numerical calculations. Besides, it contains only the values that characterize the corresponding single-component adsorption systems. Thus, eq. (6) may be easily used for prediction of parameters of multicomponent adsorption. In the case of adsorption from multicomponent liquid mixtures over the entire concentration range the data of single-vapour adsorption may be used to predict the multicomponent adsorption equilibrium [2, 4]. It must be also emphasized that the method proposed here, in comparison to the earlier methods, does not limit its usefulness to the case of identity of distribution functions relating to all mixture components [5, 6]. In the special cases eq. (6) enables evaluation of the heterogeneity parameters by using approximate dependences without necessity of applying the full form of the integral equation. For example, for adsorption of two vapours of similar properties and for adsorption of their binary mixture, the distribution functions should be completely correlated, so their dispersions satisfy the following dependence:

$$\sigma_{12} = |\sigma_1 - \sigma_2| \quad (8)$$

For the quasigaussian distribution the dispersion σ_i may be evaluated as follows [2]:

$$\sigma_i = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{1}{m_i^2} - 1} \quad (9)$$

In the model Fig. 1 the idea for predicting the heterogeneity parameters for adsorption of binary liquid mixtures by using the energy distribution functions related to single-

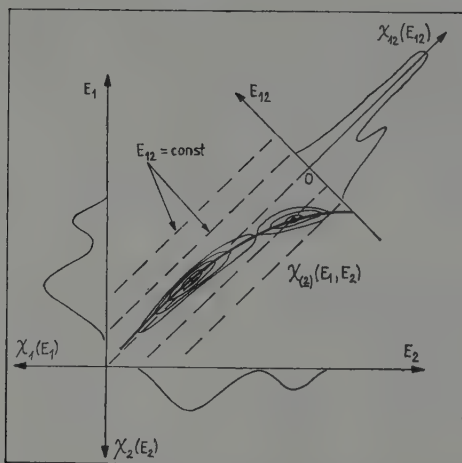


Fig. 1. Correlations among the energy distribution functions for adsorption of pure components $\chi_1(E_1)$, for adsorption of their binary gas mixture $\chi_{(2)}(E_1, E_2)$, and for adsorption for their binary liquid mixture $\chi_{12}(E_{12})$

vapour adsorption systems is presented in a schematic way. The distribution $\chi_{12}(E_{12})$ was calculated by integrating along the dashed lines, which denote the constant value $E_{12} = E_1 - E_2$:

$$\chi_{12}(E_{12}) = \int_{\Delta E_1} \chi_{(2)}(E_1, E_1 - E_{12}) dE_1 = \int_{\Delta E_2} \chi_{(2)}(E_{12} + E_2, E_2) dE_2. \quad (10)$$

Above, $\chi_{12}(E_{12})$ is the distribution of differences of adsorption energies E_1 and E_2 , $\chi_{(2)}$ is the two-dimensional distribution, and ΔE_1 , ΔE_2 are the integration areas.

The prediction method proposed here was checked for adsorption of binary liquid mixtures by using the experimental data of pure vapour adsorption [2]. The results obtained proved its usefulness and reliability for predicting the heterogeneity parameters which characterize multicomponent adsorption.

2. Prediction of heterogeneity parameters for multicomponent liquid adsorption by using the data of adsorption from binary liquid mixtures

An alternative method for predicting the heterogeneity parameters is to relate the adsorption data for multicomponent mixtures to adsorption data for the corresponding binary solutions. Thus, eq. (6) may be written as a function of the energy differences for the i -th component and the n -th reference substance:

$$x_{i,t}^s = \int_0^1 \frac{R_{in} x_{in}^l \exp [z_{in}(F)]}{1 + \sum_{j=1}^{n-1} R_{jn} x_{jn}^l \exp [z_{jn}(F)]} dF \quad (11)$$

where

$$K_{in}x_{in}^I = K_i x_i^I / (K_n x_n^I) \quad (12)$$

and

$$z_{in}(F) = z_i(F) - z_n(F). \quad (13)$$

The parameters K_{in} and the functions $z_{in}(F)$ characterize binary adsorption and this fact enables the prediction of heterogeneity parameters for multicomponent adsorption. For special cases it is also possible to use the approximate dependences similar to (8) instead of applying the full form of eq. (11):

$$\sigma_{12} = \sigma_{13} + \sigma_{23} \quad \text{or} \quad \sigma_{12} = |\sigma_{13} - \sigma_{23}|. \quad (14)$$

However, for the symmetrical distributions the functions $z_{in}(F)$ and $-z_{in}(F)$ for binary mixtures are not distinguishable with respect to adsorption isotherm (they do not give information which component has greater energy dispersion). It may cause the essential errors in the multicomponent adsorption prediction. So, the problem of choice of the reference component is of great importance in the analysis of such adsorption systems.

In order to confirm the validity of model proposed several experimental data of adsorption from binary liquid mixtures "1 + 2", "1 + 3" and "2 + 3" were ana-

Table 1. Parameter values for the linear form of Langmuir-Freundlich equation characterizing adsorption of binary liquid mixtures on silica gel (A-E) [5, 6] and on charcoal (F-H) [7]

Code	System	$\ln K_{ij}$	m_{ij}	σ_{ij}	$\frac{\sigma_{12} - \sigma_{13} - \sigma_{23} }{\sigma_{12} + \sigma_{13} + \sigma_{23}}$
A	n-heptane(1) + methylethyl ketone(3)	-7.9	0.45	3.60	0.09
B	benzene(2) + methylethyl ketone(3)	-5.5	0.52	2.95	
C	n-heptane(1) + benzene(2)	-2.04	1.00	0.0	
D	n-heptane(1) + diethyl ketone(3)	-6.26	0.39	4.28	0.15
E	benzene(2) + diethyl ketone(3)	-5.26	0.50	3.14	
F	chlorobutane(1) + carbon tetrachloride(3)	-0.70	0.70	1.85	0.02
G	trichlorethane(2) + carbon tetrachloride(3)	0.20	0.81	1.31	
H	chlorobutane(1) + trichloroethane(2)	-1.12	0.95	0.60	

lysed. These experimental data were published elsewhere [5-7]. In Table 1 the values of heterogeneity parameters m_{ij} and equilibrium constants $\ln K_{ij}$ are compared for the systems investigated. The parameters were determined from the linear form of the Langmuir-Freundlich equation:

$$\ln x_{ij}^s = m_{ij} \ln K_{ij} + m_{ij} \ln x_{ij}^I \quad (15)$$

where

$$x_{ij,t}^s = x_{i,t}^s / x_{j,t}^s, \quad x_i + x_j = 1.$$

Note that parameter m_{ij} is connected with the dispersion σ_{ij} by the relationship analogous to eq. (9).

We analysed the systems *A-E* by using the optimization method [6] and the systems *F-H* by using a graphical procedure for the value of maximal adsorption given in the paper [7].

Let us consider the dependence (14) correlating the energy dispersions for all systems from Table 1. We may state that eq. (14) is fulfilled well for all systems investigated and the best correlation is observed for the mixtures *F, G, H*. However, regarding the values of relative error defined in Table 1, we can find quite good agreement between the experiment and theoretical predictions for all systems investigated. It shows the usefulness of the above description for predicting the multicomponent adsorption equilibria as well as confirms physical reality of the starting assumption (2).

References

- [1] JARONIEC, M.: in *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 18, p. 149. Amsterdam: Elsevier 1983.
- [2] MARCZEWSKI, A. W., A. DERYŁO-MARCZEWSKA and M. JARONIEC: *Chem. Scripta* **28** (1988) 173.
- [3] MARCZEWSKI, A. W., A. DERYŁO-MARCZEWSKA and M. JARONIEC: *Monatsh. Chemie* **120** (1989) 225.
- [4] MYERS, A. L., and J. M. PRASNITZ: *AIChE J.* **11** (1965) 121.
- [5] JARONIEC, M., J. OŚCIK and A. DERYŁO: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **106** (1981) 257.
- [6] DERYŁO-MARCZEWSKA, A., M. JARONIEC, J. OŚCIK, A. W. MARCZEWSKI and R. KUSAK: *Chem. Engng. Sci.* **42** (1987) 2143.
- [7] BLACKBURN, A.: *J. Chem. Soc.* 1957, 2373.

Short Communication

Solubilities of Hydrocarbons in Ethanediol Measured by an Entrainment Method with GLC-DetectionG. Hradetzky, M. Wobst, T. Elsner and H.-J. Bittrich¹

With 2 Figures and 1 Table

(Received 22nd August 1988)

In liquid mixtures with a very large miscibility gap, visual methods for determining the liquid-liquid solubilities fail, for example the ampoule method and turbidimetric titration. An analysis of the composition of phases by gas chromatography also becomes problematic in these ranges of concentration and involves a rather time-consuming calibration procedure. This paper presents a modified entrainment method for determining solubilities in binary systems of very low mutual solubility. Solubilities of *n*-alkanes and naphthenes in ethanediol are determined. As compared with the method reported by McNALLY and GROB [1, 2] for determining the solubility by gas chromatographic headspace analysis, our method offers some advantages:

- only a small amount of sample is required and the time consumption is low
- the determination of the breakpoint is more exact

The measuring principle

The method is based on the fact that within the heterogeneous region the vapour pressure over a binary liquid mixture is constant at a given temperature regardless of the overall composition. It is only in the homogeneous region (outside the miscibility gap) that it will become concentration-dependent. If in a binary mixture the vapour pressure of component 1 is negligibly small, the difference between P_{O1} and P_{O2} is very large and the mutual solubility is very small, then the vapour pressure of the heterogeneous mixture virtually equals that of the pure component 2 at the corresponding temperature. The measurement is carried out as follows. A constant stream of inert gas is conducted through a heterogeneous mixture with a total composition near the miscibility gap (excess component 1), which causes slow entrainment of the component 2. In this way, the composition finally reaches the homogeneous range. Two variants exist for carrying out the analysis of the gaseous phase saturated with component 2:

1. Periodical dosage of a gas sample (for chromatogram obtained see Fig. 1)
2. Continuous analysis (for curve obtained see Fig. 2).

In both variants, the transition from the heterogeneous to the homogeneous mixture is marked by the break point.

¹ G. HRADETZKY, M. WOBST, T. ELSNER and H.-J. BITTRICH, Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, Merseburg, DDR-4200.

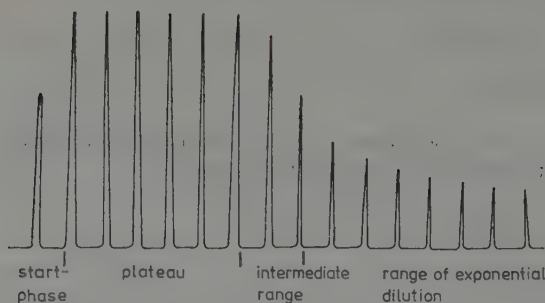


Fig. 1. Chromatogram of variant 1

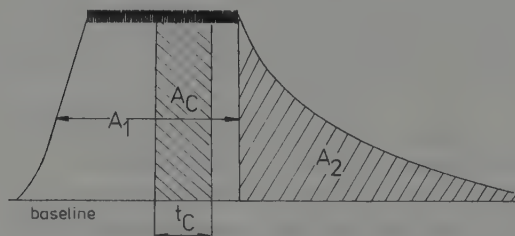


Fig. 2. Recorded GLC-detector curve of variant 2

Experimental

The measurements were carried out using a modified capillary cell (metal capillary) corresponding to that used in the exponential dilutor method for determining limiting activity coefficients [3, 4]. The measuring cell was filled with 20 to 25 ml of solvent. Component 2 was added using a syringe through a packing of silicone rubber in an amount which resulted in an entrainment time of 6 to 10 minutes. Intensive mixing was achieved by a magnetic stirrer. The flow rate of the carrier gas (hydrogen; 0.5 to 1 l/h) was measured by a soap bubble flow meter with the entrained vapour having been frozen out previously in a cold trap. In variant 1, the flow rate was checked several times during the measurement; in variant 2 this was done before and after the experiment. Each measurement was repeated at least once. In variant 1 the saturated vapour was periodically injected into a GCHF 18.3 gas chromatograph (VEB Chromatron, Berlin) through a sampling tube with a volume of 0.25 ml at intervals of 1 minute. A precision gas valve located close to the column in the gas chromatograph was connected to an electronic timer. In variant 2 a gas stream was continuously conducted over the GLC-detector (FID).

The purity of the ethanediol used, as determined by gas chromatography, was greater than 99.9%, and that of the hydrocarbons was 99.9%, with the exception of heptane (99.7%) and decane (99.8%). These substances were carefully dried over 3A and 4A molecular sieves. The water content of the ethanediol was below 250 ppm.

Evaluation of measurements

The experiment is started by injecting an amount of $n_{2,(0)}$ to n_1 moles of the pure liquid 1. Up to the point where the limit of miscibility has been reached, Δn_2^s moles will be entrained from the (heterogeneous) mixture. The concentration of saturation of component 2 is calculated according to:

$$x_2^s = \frac{(n_{2,(0)} - \Delta n_2^s)}{n_1 + (n_{2,(0)} - \Delta n_2^s)} \quad (1)$$

Δn_2^s is determined in different ways, depending on the experimental variant used.

Variant 1 (see Fig. 1):

$$\Delta n_2^s = \frac{P_{02} \dot{v} t}{RT} \quad (2)$$

with

$$\dot{v} = \dot{v}_{CG} \frac{T}{T_s} \frac{P_A - P_{H_2O}}{P_A - P_{02}} \quad (3)$$

where P_{02} = vapour pressure of pure component 2; P_A = pressure, T = temperature and \dot{v} = flow rate in the measuring cell; P_{H_2O} = vapour pressure of water and T_s = temperature in the soap bubble flow meter; \dot{v}_{CG} = measured flow rate of the carrier gas; R = gas constant.

The quantity measured is the time t' between the injection of component 2 and the time when the end of the plateau of the chromatogram has been reached. This time has to be corrected by a value Δt ($t = t' - \Delta t$) which depends on the overall volume of the vapour space v_{vs} of the measuring cell (including the lead to the sampling tube) and on the conditions of flow. For the apparatus used, an experimental value of $\Delta t \approx \frac{1}{3} v_{vs} / \dot{v}$ was determined.

Variant 2 (see Fig. 2):

The area below the curve is proportional to the amount of material entrained Δn_2 ; the area A_1 corresponds to Δn_2^s . The proportionality factor was determined by a calibration:

$$\Delta n_2^s = \frac{\Delta n_2^c}{A_c} A_1 \quad (4)$$

where Δn_2^c is determined from the vapour pressure over the miscibility gap [see eq. (2)].

Results

The results of the measurements of the solubilities of hydrocarbons in ethanediol are summarized in Table 1. The results of variants 1 and 2 correspond well with each other. A correspondence with some results of measurements using the ampoule method only holds well for octane. The reproducibility of the results determined by the new method was very good.

Table 1. Solubilities of n-alkanes and naphthenes in ethane diol

hydrocarbon	ϑ [°C]	x_2^s in ethanediol		
		variant 1	variant 2	ampoule method
hexane	20	0.00093	0.00089	
	40	0.00133	0.00154	
heptane	20	0.00051	0.00045	
	40	0.00086	0.00076	
	60	0.00151	0.00156	
octane	20	0.00024	0.00020	
	40	0.00037	0.00038	0.00045
	60	0.00052	0.00059	0.00055
nonane	20	0.00008	0.00008	
	40	0.00015	0.00014	
	60	0.00028	0.00027	
decane	40	0.00008	0.00007	
	60	0.00014	0.00013	
cyclohexane	20	0.00221	0.00253	0.0036
	40	0.00361	0.00409	0.0048
	60	0.00468		0.0058
methylcyclohexane	20	0.00111	0.00164	0.0006
	40	0.00193	0.00229	0.0013
	60	0.00308	0.00294	0.0022

Conclusion

The new method presented here is suitable for a fast and accurate determination of solubilities of binary mixtures with extremely large miscibility gaps and a very low vapour pressure of the solvent. Solubilities down to 70 ppm could be readily measured in this way. This method is a good completion to other methods for the determination of liquid-liquid solubilities because of its special range of application.

Variant 2 described is particularly advantageous because of the accuracy of the measurement and the less expensive equipment required.

References

- [1] McNALLY, M. E., and R. L. GROB: *J. Chromatogr.* **260** (1983) 23.
- [2] McNALLY, M. E., and R. L. GROB: *J. Chromatogr.* **284** (1984) 105.
- [3] LEROI, J. C., J. C. MASSON, H. RENON, J. F. FABRIES and H. SANNIER: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **16** (1977) 139.
- [4] ELSNER, T., G. HRADEZKY and H.-J. BITTRICH: *Chem. Techn.* **38** (1986) 252.

Wake Forest University, Winston-Salem (USA)

Short Communication

Comments on Chiral Symmetry Breaking and Biomolecular ChiralityBy D. K. Kondepudi¹

(Received 11th November 1988)

In a recent article [1] V. I. GOLDANSKII and V. V. KUZ'MIN reviewed various theories concerning spontaneous chiral symmetry breaking and the origin of biomolecular homochirality. In section 6.2 of this article, the amplification mechanism that we had developed [2] was discussed. We would like to note several inaccurate descriptions of our work and some omissions that could mislead the readers.

The main results of our work are the following:

(i) We first pointed out [3], using group theoretic reasoning, that a chemical system that can undergo a chiral symmetry breaking transition can be described by the general equation of the form:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -A\alpha^3 + B(\lambda(t) - \lambda_c)\alpha + Cg + \sqrt{\varepsilon} F(t). \quad (1)$$

regardless of the details of the kinetics. Only the coefficients A , B and C depend on the chemical reaction kinetics and, for these coefficients, we obtained *explicit general expressions* [3] which can be used to compute them for any reaction scheme under consideration. This fact has been incorrectly stated in the article, and with reference to a work of Avetisov et al. that was published three years later.

(ii) We then analyzed the Fokker-Planck equation for the probability distribution associated with eq. (1), in which $\lambda(t) = \lambda_0 + \gamma t$, and obtained the probabilities, P_+ and P_- , for the transition to the chirally polarized states dominated by L- and D-enantiomers respectively [2]. Our result, which was verified with extensive numerical [4] and electronic simulation [5], is:

$$P_+ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^N \text{Exp}(-x^2/2) dx \quad \text{in which} \quad N = \frac{Cg}{\sqrt{\varepsilon/2}} (\pi/B\gamma)^{1/4}. \quad (2)$$

This central result was omitted in the article of GOLDANSKII and KUZ'MIN [1] and the conclusions in ref. [2], based on the established correctness of this formula, were totally ignored. In ref. [2] (using a model chemical system) it was clearly demonstrated, by explicit numerical simulation of the above stochastic eq. (1), that, if the entire evolution of λ from a value well below the critical point to a value well above the critical

¹ D. K. KONDEPUDI, Dept. of Chemistry, P. O. Box 7486, Wake Forest University, Winston-Salem North Carolina 27109, USA.

point is considered, *the total time taken is between 10^4 and 10^5 years*. It was unequivocally shown in [2] that on this time scale P_+ can be as large as 98% and the resulting chiral polarization η was nearly equal to 1. These results were further verified by electronic simulation as reported in [5].

In their article [1], however, GOLDANSKII and KUZ'MIN state that "An analysis of [2] shows that even with the chemical system parameters favourable to the hypothesis of slow passage, during the time of the existence of the Earth ($t = 4.5 \times 10^9$ years), with the rate of passage ensuring sufficient AF accumulation, the system will prove to be in the region where the attainable value of the chiral polarization will not exceed the small value $\eta < 10^{-2}$, this being, certainly, unacceptable from the evolutionary stand point." (page 256, ref. [1]). Their conclusion is based on the eq. (50) of their article which has very little to do with our main result expressed in eq. (2) above. In our article [2], we discussed the situation in which the critical parameter λ evolves *continuously* from a value well below the critical point to a value well above the critical point. In contrast, in calculating the time required for the amplification process, GOLDANSKII and KUZ'MIN confined their discussion to the so called "high field region" in which they restricted the value of λ to the vicinity of the critical point λ_c and arrived at their conclusion [eq. (50) in their article]. Their conclusion is a consequence of the limitation of their own analysis and not related to our results. They show no evidence, through numerical simulation or otherwise, to support their conclusion.

The important omission of GOLDANSKII and KUZ'MIN is the evolution of the system above the critical point. It is unrealistic to assume, as these authors have implicitly done, that λ increases till it reaches the value λ_c and then stays there for a long time. Our more realistic assumption of slow, fluctuating evolution of λ from below the critical point to above the critical point, which gives result (2), is more relevant to the discussion. This corresponds to a slow and continuous increase in the concentration of some prebiotic reactant in the primordial oceans. Using eq. (2) it can clearly be seen [2] that a time scale at most of the order of 10^5 years is sufficient for a parity violating interactions (such as weak neutral currents or β -decay) to have a strong influence on selecting biomolecular chirality.

References

- [1] GOLDANSKII, V. I., and V. V. KUZ'MIN: *Z. phys. Chemie* **269** (1988) 216.
- [2] KONDEPUDI, D. K., and G. W. NELSON: *Nature* **314** (1985) 438.
- [3] KONDEPUDI, D. K., and G. W. NELSON: *Physica* **124A** (1984) 465.
- [4] KONDEPUDI, D. K., I. PRIGOGINE and G. W. NELSON: *Physics Lett.* **111A** (1985) 29.
- [5] KONDEPUDI, D. K., F. MOSS and P. V. E. MCCLINTOCK: *Physica* **21D** (1986) 296.

Buchbesprechungen

SONNTAG, H., und K. STRENGE: **Coagulation Kinetics and Structure Formation**. Berlin/New York 1987.

Diese Monografie, die als gemeinsame Ausgabe des Verlages Plenum Press (New York, London) und des VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (Berlin) vorliegt, ist einem Problemkreis gewidmet, der nicht nur in der Kolloidchemie, sondern auch in der Biophysik und bei einer Vielzahl technischer Anwendungen eine Rolle spielt.

Die Koagulation und Strukturbildung wird von den Autoren sowohl in theoretischer als auch in experimenteller Hinsicht behandelt. Den Ausgangspunkt bildet eine eingehende Darstellung der physikochemischen Grundlagen: Wechselwirkung zwischen kolloidalen Partikeln (Kap. 1) und Diffusion (Kap. 2). Dabei werden auch elektrostatische und hydrodynamische Effekte berücksichtigt. Die Kinetik der Koagulation (Kap. 3) basiert auf der klassischen Theorie von SMOLUCHOWSKI. Diese wird auf die Spezialfälle der schnellen und langsamen Koagulation sowie der Polydispersion angewendet. Hervorzuheben ist, daß die Autoren ausführlich auf verschiedene Methoden zur Messung von Koagulationsprozessen eingehen und einen Überblick der Experimente zur Koagulation bieten, die für die Kolloidchemie von Interesse sind.

Das Kap. 4 behandelt die Strukturbildung in dispersen Systemen unter dem Einfluß äußerer Felder und die Eigenschaften strukturierter Dispersionen.

Das Buch ist den Wissenschaftlern zu empfehlen, die einen vorwiegend experimentell orientierten Überblick über das Gebiet der Koagulations- und Strukturbildungsprozesse suchen. Die theoretische Darstellung beschränkt sich auf ein klassisches Niveau und ermöglicht auch Nicht-Spezialisten einen Zugang. Neuere theoretische Entwicklungen, wie die Bildung fraktaler Strukturen oder eine stochastische Beschreibung der Koagulationskinetik, finden keine tiefere Berücksichtigung.

F. Schweitzer

CUSSLER, E. L.: **Diffusion. Mass Transfer in fluid Systems**. Cambridge 1984.

Stofftransportvorgänge gelten, wie die Unterrichtspraxis immer wieder beweist, unter Studenten vielfach als etwas völlig Unverständliches. Manche Lehrbuchdarstellung mag zu solcher Meinung tatsächlich beitragen. Das vorliegende Lehrbuch wirkt unter diesem Aspekt geradezu erfrischend. Es besticht vom ersten Kapitel an durch eine anschauliche, mit vielen Abbildungen und Beispielen aus dem täglichen Leben gewürzte Darstellung scheinbar komplizierter Sachverhalte, ohne daß dadurch etwa die Exaktheit zu kurz käme. Die für manchen Leser leidige Mathematik wird genau in dem Umfang gebracht, der zum Lösen der zahlreichen Übungsaufgaben erforderlich ist. Letztere entstammen übrigens aus den verschiedensten Bereichen der Naturwissenschaft, der Technik und des Alltags, so daß das Buch einem breiten Leserkreis etwas bieten dürfte. Zur Motivierung des Lesers tragen auch einige historische Bemerkungen über das Wirken namhafter Wissenschaftler auf diesem Gebiet bei.

Inhaltlich wird, beginnend von den klassischen Fällen reiner Diffusion in homogenen Medien, recht ausführlich auf Prozesse mit Kopplung von Diffusion mit Konvektion, Reaktion und Phasenübergang eingegangen; die Skala reicht von der Rauchfahne eines Industrieschornsteins über das Färben von Fasern bis hin zu biologischen Systemen. Die Behandlungsweise ist durchweg makroskopisch-phänomenologisch, die molekularstatistische Seite wird nur ganz kurz angedeutet. Nicht ganz verständlich ist dem Rezensenten allerdings die extreme Gegenüberstellung von Stoffübergangskoeffizienten und Fickschen Gesetzen als zwei grundverschiedenen Vorgehensweisen, ohne den Versuch, den Zusammenhang zwischen beiden zu zeigen. Diese Bemerkung schmälert nicht den Gesamteindruck des gelungenen Werkes, das nicht nur dem Anfänger als Einführung, sondern auch dem „älteren Hasen“ als wertvolle Hilfe zum tieferen Eindringen in spezielle Probleme dienen kann.

G. Just

MILLS, J., T. CVITAS, K. HOMANN, N. KALLAY und K. KUCHITSU: **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**. Edinburgh/Boston/Palo Alto/Melbourne: Blackwell Scientific Publications 1988, 134 S.

Diese Ausgabe erfolgt im Auftrag der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) und ist bestimmt, das bekannte und bewährte sogenannte Grüne Buch abzulösen. Das Ziel der Zusammenstellung besteht darin, die international anerkannten physikalischen Größen und Einheiten darzustellen und ihre korrekte Anwendung zu erläutern. Dabei steht der Gebrauch der SI-Einheiten im Vordergrund. Weiterhin werden Empfehlungen für eine korrekte mathematische Formulierung von Gleichungen gegeben. Schließlich werden die besten und genauesten Zahlenwerte physikalischer Konstanten dargestellt und Umrechnungsfaktoren von SI-Einheiten in andere Größen angegeben. Zahlreiche Beispiele aus der chemischen Forschung erläutern die richtige Anwendung der Einheiten.

Der Rezensent betrachtet diese Publikation als die umfassendste Darstellung auf diesem Gebiet, die bisher erschienen ist. Ihre Berücksichtigung ist für wissenschaftliche und technische Arbeiten unbedingt erforderlich. Deshalb sollte dieses neue „Grüne Buch“ in jeder Bibliothek der einschlägigen wissenschaftlich-technischen Institutionen griffbereit zur Konsultation ausliegen.

W. Schirmer

KEIZER, J.: **Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes**. New York: Springer-Verlag 1987, 506 S., 59 Abb.

Die Anzahl der Möglichkeiten, Prozesse im Nichtgleichgewicht einheitlich zu betrachten, ist heute erheblich, betrachtet man sich die Zahl der jetzt erscheinenden Bücher zur statistischen Thermodynamik der Nichtgleichgewichtsprozesse. Fast jedes Buch ist methodisch originell, obwohl sich die Inhalte vielfältig überlappen. J. KEIZERS Buch ist wohl das für Lernende am verständlichste und ein ausgezeichnetes Lehrbuch für einen Grundkurs zur Physikalischen Kinetik, obwohl niemals der Begriff N-Teilchen-Verteilungsfunktion erscheint. Der Autor versteht sich als Schüler von ONSAGER. Sein Blickwinkel auf die Nichtgleichgewichtsprozesse sind deterministische und stochastische Bilanzgleichungen für makroskopische Größen, die als Basis für Langevin-, Fokker-Planck- und Mastergleichungen dienen. (Nichtmarkovschen Prozessen ist leider nur ein einziger Paragraph gewidmet). Das dieses Konzept noch lange nicht ausgeschöpft ist, beweist der Autor eindrucksvoll anhand einer Vielzahl interessanter Beispiele und hier findet auch der Spezialist vielfältige interessante Anregungen, z. B. die Berechnung von Ratenkoeffizienten für chemische Systeme in diffusiven Lösungen. KEIZER entwickelt sein Konzept auf drei Niveaus, auf molekularer Ebene mit einer fluktuierenden Boltzmann-Gleichung, auf einer thermodynamischen Ebene hauptsächlich für chemische Prozesse und für Dichten und deren Korrelationen auf einer hydrodynamischen Ebene. Der Zusammenhang dieser Hierarchie wird ebenso dargestellt. Die Einführung einer einheitlichen „kanonischen Form“ der Ratenkoeffizienten, d. h., die Abhängigkeit der Koeffizienten von den intensiven thermodynamischen Kräften ist ungewöhnlich und bringt sicher keinen Vorteil für konkrete Berechnungen, erlaubt aber eine kompaktere Darstellung von Begriffen wie „detaillierte Bilanz“ etc. Es folgt eine Darstellung der Stabilitätstheorie von stationären Nichtgleichgewichtszuständen, zu der KEIZER mit einer Reihe von Originalarbeiten in den letzten 15 Jahren beigetragen hat und der Zusammenhang mit der thermodynamischen Stabilitätstheorie. Eine gewisse Polemik gegen PRIGOGINES phänomenologische Theorie kann dabei nur als störend empfunden werden. Im Abschluß betrachtet der Autor kurz das weite Feld nichtstationärer Nichtgleichgewichtsprozesse. Eine eingehende Betrachtung dieses jungen Gebietes hätte auch den einheitlichen Rahmen des Buches gesprengt.

Das Buch ist jedem Physiker, der sich mit Prozessen im Nichtgleichgewicht beschäftigt, zu empfehlen. Notwendige Begriffe aus der Theorie zufälliger Prozesse wurden ebenso erläutert, wie auch ein kurzer Überblick über die lineare irreversible Thermodynamik und die Boltzmann-Gleichung gegeben wird. Somit ist es für Studenten geradezu geeignet.

L. Schimansky-Geier

GLAESKE, H.-J., J. REINHOLD und P. VOLKMER: **Quantenchemie – Ein Lehrgang**. Band 5. 50 Abb., 52 Tab., 638 S. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften

Die praktische Anwendung der Quantenchemie, die in der Grundlagenforschung und in der Verfahrenstechnik eine immer größere Rolle spielt, beruht auf der rechentechnischen Beherrschung mathematischer Lösungsmethoden. Die in Band 5 dargestellten mathematischen Ansätze berücksichtigen alle in der Berechnung chemischer Probleme vorkommenden Fälle. Unter den Grundlagen werden die Kombinatorik, die Matrizen- und Determinantenrechnung dargestellt. Es folgt die Theorie der linearen Operatoren in Hilbert-Räumen. Dabei finden auch die Fragen der Eigenwerttheorie Berücksichtigung. Nachdem die Vektor- und Tensoranalyse in speziellen Koordinatensystemen dargestellt wurden, werden Lösungen linearer Differentialgleichungen 2. Ordnung und Verfahren zur Lösung partieller Differentialgleichungen für verschiedene Koordinatensysteme behandelt. Mit der Technik der Fourier-Transformation wird vertraut gemacht. Wahrscheinlichkeitstheorie, Gruppentheorie und Variationsprobleme vervollständigen den Inhalt.

Die Darstellung des Materials wird durch viele Tabellen und Anwendungsbeispiele verdeutlicht. Die Autoren verfolgen eine strenge Beachtung des Prinzips „Definition – Satz – Bemerkung“ in den theoretischen Abschnitten. Das Buch kann als eine wesentliche Hilfe für Chemiker und Physiker betrachtet werden, die sich der theoretischen Arbeit widmen. Mit Band 5 wird der Lehrgang „Quantenchemie“ abgeschlossen. Band 1 wurde bereits 1973 herausgegeben; die anderen Bände folgten im Zeitraum von 1979–1985. Damit liegt ein umfassendes Werk über quantenchemische Probleme vor, das Wissenschaftlern und Studierenden eine unentbehrliche Stütze für die theoretische Arbeit ist.

W. Schirmer

PLATH, P. J.: **Diskrete Physik molekularer Umlagerungen**. Band 19, Teubner-Texte zur Physik. Leipzig: BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1988.

Über ein Jahrhundert hinweg hat sich die chemische Formelsprache entwickelt. Sie ist heute ein jedem Chemiker wohl vertrautes Begriffssystem geworden, das offensichtlich den Bedürfnissen zur Beschreibung molekularer Vorgänge gerecht wird. Geht man jedoch von physikalischen Vorstellungen und Denkweisen aus und versucht z. B., die Begriffe der Quantenchemie mit der chemischen Formelsprache in Übereinstimmung zu bringen, so stößt man auf beträchtliche Schwierigkeiten, die offensichtlich in einem unterschiedlichen Aufbau der logischen Struktur bestehen.

Der Autor versucht nun, auf der Grundlage graphentheoretischer Vorstellungen für chemische Strukturen Begriffe abzuleiten, die einen Zusammenhang zwischen physikalischen Begriffen, die heute zur Beschreibung dynamischer Systeme verwendet werden, und den historisch entwickelten chemischen Formeln herstellen. Molekulare Umlagerungsprozesse werden dementsprechend durch eine diskrete Dynamik beschrieben. Dabei stehen der Valenzbegriff und die intramolekulare Dynamik im Mittelpunkt der Ableitungen. Damit werden Ansätze geboten, die es ermöglichen, die Kluft zwischen beiden Herangehensweisen zu verringern. Beispiele, die der chemischen Praxis entnommen sind, erleichtern dem Chemiker das Verständnis.

Das Buch kann allen an theoretischen Fragen der Chemie Interessierten zum Studium empfohlen werden.

W. Schirmer

Verantwortlich für die Schriftleitung: Prof. Dr. W. Ebeling, Sektion Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Invalidenstraße 42, Berlin, DDR-1040, und Prof. Dr. W. Schirmer, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199 / Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Sternwartenstraße 8, Leipzig, DDR-7010, Fernruf 29 31 58/59, Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1339 vom Presseamt beim Vorsitzenden des Ministerrates der Deutschen Demokratischen Republik.
Printed in the German Democratic Republic.

Satz und Druck: INTERDRUCK Graphischer Großbetrieb Leipzig, Betrieb der ausgezeichneten Qualitätsarbeit, III/18/97
Leipzig, DDR-7010.

Artikel-Nr. (EDV) 17923

Jahresbezugspreis Ausland 240,- · Einzelheftpreis Ausland DM 40,-

Die Bezugspreise für das Ausland gelten ausschließlich Mehrwertsteuer, Verpackung und Versand.

01100

W. SCHIRMER: 100 Jahre Arrhenius-Gleichung. Mit 1 Abbildung (Eing. 3. 10. 88)	641
T. SMOLA and H.-J. BITTRICH: Excess Molar Enthalpies of N-Methyl- ϵ -Caprolactam (NMC) + Hydrocarbon Systems at 298.15 K. III. NMC + Cycloalkanes, Aromatic Hydrocarbons + Cycloalkanes, NMC + Aromatic Hydrocarbons + Cycloalkanes. With 6 Fig. and 4 Tab. (Received 6. 10. 88)	645
E. MÜLLER: The Electrostatic Part of the Surface Energy of Ionic Crystals in the Vicinity of Polar Faces. I: Surfaces Without Reconstruction. With 4 Fig. (Received 4. 5. 88)	658
L. F. PINEDA DE CASTRO und H. MÜLLER: Der planare „merry-go-round“-Prozeß in dreikernigen Carbonyl-Clusterverbindungen des Ru bzw. Os. Mit 6 Abb. und 2 Tab. (Eing. 21. 10. 88)	665
ARIEL FERNÁNDEZ: Thermodynamics of Phase Transitions for Disordered Polymers with Long-Range Interactions. With 1 Fig. (Received 16. 6. 88)	676
V. P. BELOUSOV and S. G. SHUTIN: Calorimetric Study of Binary Systems with a Solubility Gap. 2. n-Heptane + N,N-Dimethylformamid, + Ethyleneglycol, + Tetrahydrofurfural Alcohol. With 3 Tab. (Received 28. 6. 88)	683
W. KLONOWSKI: Crosslinked Macromolecular Systems as an Example of Systems with Discrete Interactions I. With 1 Fig. (Received 19. 6. 87)	689
W. KLONOWSKI: Crosslinked Macromolecular Systems as an Example of Systems with Discrete Interactions II. With 3 Fig. and 1 Tab. (Received 19. 6. 87)	696
C.-R. KRAMER: Statistische Untersuchungen zwischen Substituentenkonstanten. XI. Zur Identität der E_s^* -Konstanten von C_nH_{2n+1} -Substituenten nach Hancock und analoger E_s^* -Werte nach Palm mit sterischen E_s -Parametern für die Beeinflussung der alkalischen Esterhydrolyse. Mit 1 Abb. und 1 Tab. (Eing. 24. 6. 87)	713
L. MÜLLER und B. SCHULTZ: Untersuchungen zum zeitlichen Aufbau der Übersättigungsschicht an glatten Elektroden bei der elektrochemischen Wasserstoffentwicklung. Mit 9 Abb. und 2 Tab. (Eing. 12. 10. 87)	721
K. BAL REDDY, B. SETHURAM and T. NAVANEETH RAO: Os(VIII)-Catalysed and Uncatalysed Oxidation of Dimethyl Sulfoxide by Diperiodatocuprate(III) in Aqueous Alkaline Medium. A Kinetic Study. With 1 Fig. and 2 Tab. (Received 23. 2. 87)	732
LJ. KOLAR-ANIĆ and V. DONDUR: The Average Rate Constant of the Overall Process of Desorption from the Energetically Heterogeneous Surface. With 5 Fig. (Received 12. 11. 87)	737
A. SEEBOTH und L. PETZOLD: Zum Einfluß der Substratoberflächenspannung auf die Orientierung thermotroper Flüssigkristalle. Mit 3 Abb. und 2 Tab. (Eing. 18. 9. 87)	745
P. STEINGASZNER und I. SZEBÉNYI: Pyrolyse von leichten Kohlenwasserstoffen im Wasserstoffplasmastrahl. Mit 15 Abb. (Eing. 16. 12. 87)	753
J. M. KÖHLER, A. WIEGAND and A. LERM: On Spontaneous Potential Oscillations and Formation of Structures During the Outer-Currentless Dissolution of Copper in Sulfuric Acid Solutions of Potassium Dichromate. With 4 Fig. (Received 13. 8. 87)	770
C. C. DEB, D. K. HAZRA and S. C. LAHIRI: The Kinetics of Formation and Dissociation of Ferroin in Dimethylformamide + Water Mixtures. With 3 Tab. (Received 4. 12. 86; in rev. version 12. 8. 87)	777
M. ŁANIECKI, V. DONDUR and F. DOMKA: TPD-Mass Spectroscopic Study of the Acidity of γ -Fe ₂ O ₃ . With 3 Fig. and 2 Tab. (Received 29. 10. 87)	785
H.-J. RICHTER, U. HANISCH, W. SCHNEIDER, K. WIESENER, K. KLEINSTÜCK und J. TOBISCH: Zur elektrochemischen Reduktion von Braunstein in Lithiumzellen mit aprotischer Elektrolytlösung. Teil I. Elektrochemisches Entladeverhalten und Röntgendiffraktionsmessungen. Mit 3 Abb. (Eing. 26. 11. 87; in rev. Fassg. 29. 1. 88)	793
K. KARYKOWSKI, J. KORONA, A. PATRYKIEW, S. SOKOŁOWSKI and Z. SOKOŁOWSKA: On the Van der Waals Theory of a Submonolayer Adsorption of Simple Gases and their Mixtures. With 3 Fig. (Received 24. 5. 88)	801

Z. SOKOŁOWSKA, L. ŁJATAR, A. PATRYKIEJEW and S. SOKOŁOWSKI: Multilayer Localized Adsorption of Gases on Solid Surfaces: Heats of Immersion of Heterogeneous Solid Surfaces. With 3 Fig. (Received 9. 10. 87)	810
N. GORSKI: Die Bestimmung der Tolmanschen δ -Längen von Flüssigkeiten. Mit 1 Abb. und 2 Tab. (Eing. 8. 10. 87)	817
E. BICH, W. LICHTENSTEIN und G. OPEL: Zur Beschreibung des gemischten zweiten Virialkoeffizienten im System Methanol-Benzen mit Kombinationsregeln für das (m-6-8)-Potential. Mit 7 Tab. (Eing. 3. 2. 88)	827
A. W. MARCZEWSKI, A. DERYŁO-MARCZEWSKA, M. JARONIEC and J. OŚCIK: Prediction of the Heterogeneity Parameters for Adsorption of Multicomponent Liquid Mixtures on Solids. With 1 Fig. and 1 Tab. (Received 8. 2. 88)	834

Kurze Mitteilungen

G. HRADETZKY, M. WOBST, T. ELSNER and H.-J. BITTRICH: Solubilities of Hydrocarbons in Ethandiol Measured by an Entrainment Method with GLC-Detection. With 2 Fig. and 1 Tab. (Received 22. 8. 88)	839
D. K. KONDEPUDI: Comments on Chiral Symmetry Breaking and Biomolecular Chirality. (Received 11. 11. 88)	843

<i>Buchbesprechungen</i>	845
--------------------------	-----

Von der Schriftleitung angenommene Arbeiten (Fortsetzung von 2. Umschlagseite)

H. Kosslick, G. Walther, A. Roethe und K.-P. Roethe: Über die Möglichkeiten der Untersuchungen von Kationenverteilungen und-migrationen in A-Zeolithen mittels FIR-Spektroskopie. 2. Ein einfaches elektrostatisches Schwingungsmodell. Mit 6 Abb. und 5 Tab. (Eing. 30. 11. 88).
K. Kosslick, Ch. Peuker, A. Roethe und K.-P. Roethe: Über die Möglichkeiten der Untersuchung der Kationenverteilungen und-migrationen in A-Zeolithen mittels FIR-Spektroskopie 3. Kationenmigration in NaMgA-Zeolithen unter dem Einfluß von Temperatur und Adsorption. Mit 4 Abb. (Eing. 30. 11. 88).
H. Malchow: A note on electrodiffusion and nonlinear reactions in heterogeneous media. Mit 3 Abb. (Eing. 2. 12. 88).
S. Engels, J. Haupt, V. Hopfe, H. Lausch und G. Marx: Zur Wirkung von Metallkomponenten auf die acide Funktion von Reformingkatalysatoren. Mit 4 Abb. und 1 Tab. (Eing. 14. 3. 88, rev. Fass. 5. 12. 88).
A. Henrion, R. Henrion, W. Abraham und D. Kreysig: Chemometric tools in solvent classification. Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 9. 12. 88).
K. Gustav und C. Seydenschwanz: Vibronisches Spektralverhalten von Molekülen: XII. Theoretischer Beitrag zur Molekülstruktur und Emission des Pyrens und 3,4-Benzpyrens im Rahmen der CONDON-Näherung. Mit 4 Abb. und 2 Tab. (Eing. 28. 11. 88, rev. Fass. 16. 12. 88).
F. M. Radwan und A. M. Abd. El-Hameed: A study of active sites for H_2O_2 decomposition on calcination products of ammonium permanganate. Mit 2 Abb. und 1 Tab. (Eing. 22. 12. 88).
K. Bartels und G. Salie: Rotierende Ring-Scheiben-Elektrode zur Messung von Stromtransienten bei der Unterpotentialadsorption von Metallionen. Mit 6 Abb. und 4 Tab. (Eing. 22. 12. 88).
A. Paschke und H.-J. Bittrich: Eine Beziehung zwischen thermodynamischen und kinetischen Kenngrößen der Flüssig/Flüssig-Extraktion. (Eing. 29. 12. 88).
I. Kruk, T. Michalska, K. Lichtszel und M. Bounias: Luminescence in the reaction of DOPA with hydrogen peroxide. Mit 7 Abb. und 1 Tab. (Eing. 12. 9. 88, rev. Fass. 5. 1. 89).
G. L. Estiú und S. A. Maluendes: Extended huckel calculation of core-valence electron repulsion energy for the interaction of Pt with H, C, O and Cl atoms. Influence of simulated applied potentials. Mit 2 Abb. und 3 Tab. (Eing. 8. 8. 88, rev. Fass. 9. 1. 89).